This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

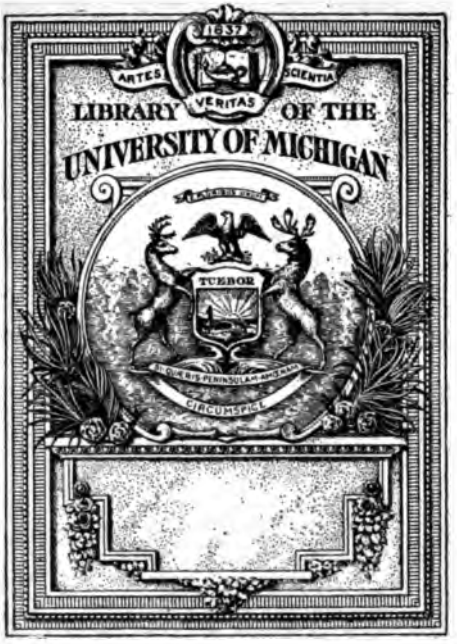
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

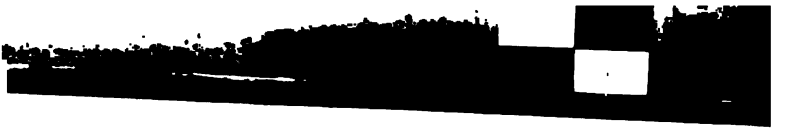
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



THE GIFT OF
Dr. Garrique

S. S. Garri

Phil



Die Atomgewichte

vom

PALLADIUM, KALIUM, CHLOR, SILBER, KOHLENSTOFF UND WASSERSTOFF

nach

der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

INAUGURAL-DISSERTATION

von

G. v. Quintus Icilius.

Göttingen,

gedruckt in der Officin von E. A. Huth.

1847.

Es ist eine auffallende Thatsache, dass unter allen exacten Naturwissenschaften die Chemie allein sich der Hülfe der mathematischen Lehren fast ganz begiebt. Wenn nun freilich die Zeit noch nicht gekommen ist, welche Berthollet zu erwarten scheint, wenn er, indem er Chemie und Astronomie in der Einleitung zu seinem essai de statique chimique mit einander vergleicht, sagt: „il est naturel de penser „plus les principes auxquels parviendra la théorie chi„mique auront de généralité, plus ils auront d'analo„gie avec ceux de la mécanique“: so sollte die Chemie wenigstens da die Mathematik zu Hülfe rufen, wo es sich um die numerische Feststellung quantitativer Verhältnisse handelt, vor Allem also bei der Berechnung der Atomgewichte, der Fundamente der analytischen Chemie. Während Astronomie, Geodäsie, Physik und ähnliche Wissenschaften bei der Ausmittelung ihrer numerischen Grundlagen nie die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate versäu-

men, hat sich diese in der Chemie leider keine Bahn gebrochen *).

Schon seit längerer Zeit hatte ich die Absicht, die Atomgewichte mehrerer einfachen Stoffe mit Hülfe derselben zu berechnen, und dabei namentlich verschiedene Gruppen von Analysen mit einander zu verbinden. Da ich während dieses Winters im hiesigen Laboratorium mit der Analyse einiger Palladiumverbindungen beschäftigt war, so wurde ich dadurch veranlasst, in Bezug auf diesen Körper einige Versuche anzustellen, und die Resultate derselben meiner Rechnung einzuverleiben. Die vorliegende Abhandlung soll über Beides Rechenschaft ablegen. Ich werde sie in 2 Abschnitte theilen, von denen der erste über die Methode der Berechnung handeln, der zweite die von mir angestellten Versuche und die numerische Rechnung enthalten soll.

---

*) Bis jetzt sind, so viel ich weiss, nur folgende 3 Arbeiten in dieser Hinsicht veröffentlicht:

Ueber das Atomgewicht des Kohlenstoffs von Röber, in Erdmann's und Marchand's Journ. für praktische Chemie. Bd. 24. S. 451 ff.

Ueber die Atomgewichte des Wasserstoffs und des Calciums von Erdmann u. Marchand, daselbst Bd. 26. S. 461.

Ueber die Atomgewichte des Kohlenstoffs und des Silbers von Strecker, in Wöhler's u. Liebig's Annalen. Bd. 59. S. 265.

I.

Methode der Berechnung der Atomgewichte einfacher Körper.

Wenn ein einziger Versuch gemacht ist, der zu einer Atomgewichtsbestimmung dienen soll, und man die Atomgewichte der Körper kennt, welche ausser dem in Rede stehenden bei diesem Versuche mit in Betracht kommen: so ist natürlich die Berechnung eine einfache Aufgabe der Proportionsrechnung, und kann daher dann weiter keine Schwierigkeiten machen. Allein es wird Niemand eine so wichtige Bestimmung auf einen einzigen Versuch gründen wollen, da es bekannt ist, dass auch bei der sorgfältigsten Ausführung jede Beobachtung Fehlern unterworfen ist. Man macht daher zu einem solchen Zwecke stets mehrere Versuche, indem man annimmt, dass wenn auch jeder einzelne Versuch ein fehlerhaftes Resultat giebt, doch die Resultate sämmtlicher Versuche dem wahren Atomgewichte nahe kommen und dieses zwischen sich schliessen werden. Man betrachtet alsdann die Mittelzahl aus den sämmtlichen Resultaten als die der Wahrheit am nächsten kommende, wobei man

voraussetzt, dass die Resultate, welche, um eine gewisse Grösse kleiner sind als der wahre Werth, ebenso oft vorkommen werden, als die, welche um ebensoviel grösser sind.

Allein wenn wir bedenken, dass bei diesem Verfahren Atomgewichte, welche schon andersher bekannt sind, mit in Rechnung gezogen werden müssen, dass wir aber diesen keine absolute Genauigkeit zuschreiben dürfen, so ist klar, dass wir uns hierbei von den in deren Bestimmung begangenen Fehlern abhängig machen. Im Allgemeinen wird uns nämlich jeder der angestellten Versuche eine Gleichung von der Form:

$$ax + bs + ct + \ldots + l = o$$

geben, worin x das zu bestimmende Atomgewicht, s, t, . . . bekannte Atomgewichte, a, b, c, . . . l aber abstracte Zahlen bedeuten. Seien nun S, T, . . . die Fehler, welche in den Bestimmungen von s, t, . . . gemacht sind, so wird eigentlich folgende Gleichung aus dem Versuche hervorgehen:

$$ax + b(s + S) + c(t + T) + \ldots + l = o.$$

Wenn wir aber diese Gleichung lösen, so erhalten wir:

$$x = -\frac{b(s + S) + c(t + T) + \ldots + l}{a}$$

Es wirken also auf das Resultat nicht allein die Fehler ein, welche in den zur Bestimmung von x gemachten Versuchen begangen sind, sondern auch die in den Bestimmungen von s, t, . . . begangenen Fehler nach ihrem vollen Betrage. Wir können also den hieraus erhaltenen Werth von x mit den Werthen von s und t nicht auf gleiche Stufe stellen, wenn

auch die Bestimmung von x auf eben so viele und eben so zuverlässige Versuche gegründet ist, wie die von s, t . . . . Der Billigkeit gemäss sollten sich aber alle auf gleich viele und gleich gute Versuche gegründeten Werthe hinsichtlich des Zutrauens, welches sie verdienen, gleich sein, es sollte also keiner dieser Werthe mehr von fremden Fehlern afficirt werden, als ein anderer. Wenn wir nun aber bedenken, dass die gegebenen Gleichungen auch dazu dienen können, die Atomgewichte jedes andern darin vorkommenden Körpers zu finden, wenn wir die der übrigen als bekannt annehmen: so brauchen wir, wenn die Anzahl der Gleichungen eben so gross ist als die der darin vorkommenden Atomgewichte, keins dieser letztern als bekannt anzunehmen, sondern können sie sämmtlich aus den gegebenen Gleichungen ableiten. Dadurch aber machen wir uns unabhängig von allen andern Fehlern, welche nicht in den vorliegenden Versuchen gemacht sind, und die in diesen begangenen Fehler werden nach den zwischen den einzelnen Atomgewichten stattfindenden Relationen über diese vertheilt. Wenn wir nun aber entweder mehr Versuche angestellt, also auch mehr Gleichungen erhalten haben, als Atomgewichte in diesen vorkommen, oder wenn wir auch die Versuche mit in Betracht ziehen, aus denen die schon bekannten Atomgewichte abgeleitet worden sind: so werden jetzt die sämmtlichen gemachten Fehler freilich in die Rechnung wieder eingeführt, aber durch eine schickliche Ausgleichungsmethode werden wir sie unter die sämmtlichen Atomgewichte vertheilen können, so dass ceteris paribus keines hinsichtlich der Zuverlässigkeit hinter

der $a'x$, $a''x$, $a'''x$ . . . . sind, und entwickeln wir dieselben, so erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} &a'a'xx + 2a'(b'y + c'z + \ldots + l')x \\ &\qquad + (b'y + c'z + \ldots + l')^2 + \\ &a''a''xx + 2a''(b''y + c''z + \ldots + l'')x \\ &\qquad + (b''y + c''z + \ldots + l'')^2 + \\ &a'''a'''xx + 2a'''(b'''y + c'''z + \ldots + l''')x \\ &\qquad + (b'''y + c'''z + \ldots + l''')^2 + \\ &\qquad\qquad \text{u. s. f.} \end{aligned}$$

oder wenn wir die zusammengehörigen Glieder zusammenziehen und durch [aa] die Summe aller der Quadrate bezeichnen, welche hervorgehen, wenn wir dem a nach der Reihe die Werthe a', a'', a''', . . . geben, und durch ähnliche Zeichen die übrigen ähnlich gebaûten Coefficienten:

$$\begin{aligned} &[aa]xx + 2([ab]y + [ac]z + \ldots + [al])x + \\ &\qquad + [(by + cz + \ldots + l)^2]. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist aber identisch mit dem folgenden:

$$\begin{aligned} &[aa]xx + 2([ab]y + [ac]z + \ldots + [al])x + \\ &\qquad + \frac{([ab]y + [ac]z + \ldots + [al])^2}{[aa]} + \\ &+ [(by + cz + \ldots + l)^2] - \frac{([ab]y + [ac]z + \ldots + [al])^2}{[aa]} = \\ &\left(\sqrt{[aa]}\,x + \frac{[ab]y + [ac]z + \ldots + [al]}{\sqrt{[aa]}}\right)^2 + \\ &[(by + cz + \ldots + l)^2] - \frac{([ab]y + [ac]z + \ldots + [al])^2}{[aa]} \end{aligned}$$

Es ist aber klar, dass dieser Ausdruck durch keine Bestimmung von x kleiner werden kann, als wenn der erste, welcher allein x enthält und welcher

immer positiv ist, verschwindet. Wenn dieses aber stattfinden soll, so muss

$$\sqrt{[aa]}\,x + \frac{[ab]y + [ac]z + \ldots + [al]}{\sqrt{[aa]}} = o, \text{ oder}$$

$$[aa]x + [ab]y + [ac]z \ldots + [al] = o \text{ sein.}$$

Da nun aber die gegebenen Gleichungen in Beziehung auf y, z, ... ebenso gebaut sind, wie in Beziehung auf x, so können wir hinsichtlich jeder dieser Grössen ein ganz analoges Raisonnement führen. Dadurch erhalten wir eben so viele Gleichungen als unbekannte Grössen vorhanden sind, welche die Summe der Quadrate der Fehler zu einem Minimum machen werden. Leiten wir also die Werthe von x, y z, . . . ab, welche den folgenden Gleichungen entsprechen:

$$[aa]x + [ab]y + [ac]z + \ldots + [al] = o$$
$$[ab]x + [bb]y + [bc]z + \ldots + [bl] = o$$
$$[ac]x + [bc]y + [cc]z + \ldots + [cl] = o$$
$$\text{u. s. f.}$$

deren Anzahl der der unbekannten Grössen gleich ist, so sind die daraus hervorgehenden Werthe diejenigen, welche nach dem oben ausgesprochenen Principe für die besten zu halten sind.

Ein Blick auf diese Formeln zeigt, dass die Berechnung der Coefficienten nicht so langwierig ist, als es zuerst vielleicht scheinen möchte, indem mit Ausnahme der in der Diagonale stehenden (vom ersten Gliede der ersten Gleichung an gerechnet) und der letzten Glieder aller Gleichungen die übrigen Coefficienten paarweise einander gleich sind.

Zu ganz demselben Resultate kann man aber auch noch auf einem andern, gleichfalls elementaren,

Fehler in x den von x herrührenden Theil des Fehlers der ersten Gleichung *m* mal grösser als den von x herrührenden Theil des Fehlers der zweiten Gleichung machen würde; mithin wird durch einen grössern Coefficienten von x umgekehrt der Fehler in der Bestimmung von x kleiner; wir müssen also, je grösser der Coefficient von x in einer Gleichung ist, ihr einen in demselben Verhältnisse grössern Einfluss auf die Bestimmung von x zuschreiben.

Betrachten wir nur die beiden ersten Gleichungchen, so muss also das Verhältniss ihres Einflusses auf das Resultat = a′: a″ sein, d. h. wir müssen das Resultat so bestimmen, als wenn die erste Gleichung a′ mal, die zweite a″ mal in dem Systeme vorkäme. Ganz ähnlich muss es sich aber natürlich auch mit den folgenden Gleichungen verhalten. Wenn also jeder Gleichung der ihr gebührende Einfluss auf die Bestimmung von x gegeben werden soll, so müssen wir sie mit dem Coefficienten, welchen x darin hat, multipliciren, bevor wir die Gleichungen addiren. Hierin ist auch zugleich der Fall schon enthalten, wo dieser Coeficient = o wird, in welchem Falle die Gleichung keinen Einfluss auf die Bestimmung von x haben kann.

Mit Berücksichtigung des Einflusses, welchen wir jeder Gleichung zuschreiben müssen, haben wir also jetzt folgende Gleichungen:

$$a'a'x + a'b'y' + a'c'z' + \ldots + a'l' = o$$
$$a''a''x + a''b''y' + a''c''z' + \ldots + a''l'' = o$$
$$a'''a'''x + a'''b'''y' + a'''c'''z' + \ldots + a'''l''' = o$$

u. s. f.

Wenn wir jetzt diese Gleichungen addiren, und

aus der daraus hervorgehenden Gleichung x bestimmen, so hat auf dieses Resultat jede Gleichung einen Einfluss ausgeübt, welcher dem darin befindlichen Coefficienten von x proportional ist; mithin geht dadurch x in x′ über, wenn zugleich, wie wir angenommen haben, y′, z′, ... die plausibelsten Werthe von y, z, . . . sind.

Offenbar werden wir aber auch von der Voraussetzung ausgehen können, dass wir die plausibelsten Werthe aller unbekannten Grössen, den von y ausgenommen, schon kennten, und untersuchen, wie wir die gegebenen Gleichungen zu combiniren haben, damit y in y′ übergeht, wo wir dann ein analoges Resultat finden werden, worin nur der Factor jeder Gleichung nicht ein a, sondern ein b mit dem entsprechenden Index sein wird. Ganz dieselbe Untersuchung werden wir aber auch mit demselben Resultate in Bezug auf jede der unbekannten Grössen anstellen können. Wir erhalten also, wenn wir die oben gebrauchte Bezeichnung beibehalten, folgende Gleichungen, deren Anzahl der der unbekannten Grössen gleich ist:

$$[aa]x + [ab]y + [ac]z + \ldots + [al] = o$$
$$[ab]x + [bb]y + [bc]z + \ldots + [bl] = o$$
$$[ac]x + [bc]y + [cc]z + \ldots + [cl] = o$$

u. s. f.

Von diesen dient die erste, um den plausibelsten Werth der ersten unbekannten Grösse aus den bekannten plausibelsten Werthen der übrigen, ebenso die zweite, um den plausibelsten Werth der zweiten Unbekannten aus den bekannten übrigen zu finden u. s. f. Wenn wir also noch gar keinen der plausibel-

sten Werthe kennen, so müssen uns diese Gleichungen dazu dienen können, sie zu finden.

Die Resultate aber, welche wir durch diese Betrachtung erreicht haben, nämlich diese letzten Gleichungen, stimmen ganz mit den obigen überein, welche aus der Methode der kleinsten Quadratsumme hervorgingen; und somit findet diese selbst hierdurch eine neue Bestätigung.

Eine einfache Folgerung aus diesem letztern Principe ist es ferner, dass wenn wir wissen, dass ein Versuch einem n mal so grossen Fehler unterworfen ist, als ein anderer, wir dann alle Zahlen, die daraus unmittelbar hervorgehen, mit n dividiren müssen, wenn wir jedem Versuche den gebührenden Einfluss auf das Resultat beilegen wollen; d. h. wir müssen bei Bildung der Normalgleichungen, wie die zuletzt abgeleiteten Gleichungen genannt werden, die aus jenem Versuche abgeleiteten Zahlen mit $\frac{1}{nn}$ multipliciren, welche Grösse man das Gewicht des Versuchs nennt.

In sehr vielen Fällen aber, namentlich bei der Discussion der Resultate chemischer Analysen, besitzen wir kein Mittel, a priori diese Grösse anzugeben, und müssen allerdings darauf verzichten, jedem einzelnen sein völliges Recht widerfahren zu lassen.

Endlich ergiebt sich aus unserm Principe, dass der schliesslich berechnete Werth jeder Unbekannten um so zuverlässiger sein wird, je grösser der Coefficient ist, mit welchem sie behaftet erscheint, wenn alle übrigen Unbekannten eliminirt sind (natürlich vorausgesetzt, dass die Zahlen nur so verändert sind,

wie es die directe Elimination nothwendig erfordert). Wenn daher bei der Elimination die Ordnung der einzelnen Unbekannten so oft abgeändert wird, dass jede derselben einmal zuletzt eliminirt wird, und zwar aus der auf sie bezüglichen Normalgleichung, so geben uns die letzten Coefficienten die Gewichte der erhaltenen Resultate.

Die endlich abgeleiteten Werthe der unbekannten Grössen sind nun freilich diejenigen, welche mit den gegebenen Daten am besten übereinstimmen, allein auch jetzt noch dürfen wir sie durchaus nicht als die wahren Werthe derselben ansehen, sondern nur als sehr genäherte. Es bleibt also noch ein Geschäft für uns übrig, nämlich: die wahrscheinlichen Fehler zu bestimmen, d. h. die Grenzen auf beiden Seiten der erhaltenen Werthe, von denen es ebenso wahrscheinlich ist, dass die wahren Werthe zwischen ihnen liegen, als ausserhalb derselben.

Diese Grenze hängt aber, wie sich aus Betrachtungen über die Function der Wahrscheinlichkeit der Fehler ergiebt *), mit dem mittlern Fehler zusammen, welchen man wiederum findet **), wenn man die Quadratwurzel aus der Zahl zieht, welche man erhält, wenn man die Quadratsumme der noch bleibenden Fehler durch die Anzahl der Gleichungen weniger der der unbekannten Grössen dividirt. Da nun das Gewicht dem Quadrate des Fehlers umgekehrt proportional gesetzt ist, so müssen wir den mittlern

*) Gauss. Theoria combinationis observationum erroribus minimis obnoxiae, art. 9.

**) Ibidem, art. 38.

Fehler des ganzen Systems durch die Quadratwurzel aus den Gewichten der einzelnen Resultate dividiren, um die mittleren Fehler dieser zu erhalten.

Durch Multiplication dieser Zahl mit 0,67448 .... finden wir dann endlich den wahrscheinlichen Fehler, womit das ganze Geschäft beendet ist.

II.

Analyse und Rechnung.

Die Verbindung, welche ich für den genannten Zweck analysirte, war Kaliumpalladiumchlorid (= $Pd\,Cl^2 + K\,Cl$). Zuerst versuchte ich dasselbe mir dadurch zu verschaffen, dass ich das gelbe Palladiumchlorür-Ammoniak, welches man erhält, wenn man Palladiumchlorür mit kaustischem Ammoniak fällt, den rothen Niederschlag in überschüssigem Ammoniak wieder auflöst, und dann Salzsäure oder Salpetersäure bis zur sauren Reaction zusetzt, mit Kalilauge lange Zeit kochte, und dann unter Zusatz von Königswasser abdampfte. Auf diese Weise erhielt ich das Salz freilich, allein ich bemerkte bald, dass selbst durch mehrstündiges Kochen des gelben Salzes mit Kalilauge nicht alles Ammoniak ausgetrieben war, und dass mein Material mit dem ähnlichen Ammoniumdoppelsalz verunreinigt war, welches dem Kaliumdoppelsalz auch in Hinsicht auf seine Löslichkeit gleichkommt. Durch Glühen in einem Wasserstoffgasstrom trieb ich daher aus dem so erhaltenen Salze alles Ammonium als Salmiak fort, löste den Rückstand in Königswasser und verdampfte zur Trockne, nachdem ich

noch Chlorkalium zugesetzt hatte. Das Salz wurde zuerst mit wenig Wasser, was wegen des überschüssigen Chlorkaliums noch keine Zersetzung hervorbringt, und dann mit Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Salz gab das Material für die beiden ersten Analysen. Eine andere Quantität bereitete ich auf die Art, dass ich theils Cyanpalladium an der Luft verbrannte, theils oxalsaures Palladiumoxydul durch Glühen zersetzte, das dadurch theilweise oxydirte Palladium in Königswasser auflöste, mit Chlorkalium kochte und mit Königswasser zur Trockne abdampfte. Sie wurde auf dieselbe Weise wie die erste Quantität gewaschen. Bemerken muss ich noch, dass das sämmtliche Palladium, welches ich anwandte, vorher schon mehrere Male hinter einander in der Form von Cyanpalladium und der verschiedenen Verbindungen von Palliumchlorür mit Ammoniak zu mehreren Analysen gedient hatte, wobei es nach den von Berzelius angegebenen Methoden von andern Metallen schon getrennt worden war, welche gewöhnlich im metallischen Palladium als Verunreinigungen sich finden.

Anfänglich wollte ich das Salz im Wasserbade unter einem Wasserstoffgasstrome trocknen; da es jedoch schien, als ob es dadurch schon eine partielle Zersetzung erleide, so zog ich es vor, es nur in einem gewöhnlichen Luftbade so lange bis zu 100° zu erhitzen, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken war. Die Analysen selbst wurden auf folgende Art gemacht. Eine etwa 8 bis 10 Zoll lange und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll weite Glasröhre wurde an einem Ende in ein dünneres Röhrchen ausgezogen, und dieses ohn-

gefähr so gebogen, wie man es bei Verbrennungsröhren für organische Elementaranalysen thut, aber nicht zugeschmolzen. Das Rohr wurde über einer Spirituslampe getrocknet, gewogen, und vor dem Einfüllen des vorher besonders getrockneten Materials wieder über der Spirituslampe erwärmt. Durch dieses Rohr wurde ein Strom von Wasserstoffgas geleitet, welches vorher zuerst durch Kalilauge, dann durch Quecksilberchloridlösung zur Wegnahme von etwa gebildetem Schwefel- und Arsenikwasserstoffgas, und zuletzt durch Chlorcalciumröhren geführt war. In diesem Strome wurde das Salz zuerst über einer Berzelius'schen Spirituslampe, und dann in einem Liebig'schen Ofen durch Kohlen erhitzt, wobei jedoch das Rohr durch herumgelegtes dünnes Kupferblech geschützt wurde. Die Operation wurde so lange fortgesetzt, bis feuchtes Lackmuspapier nicht mehr vom hindurch gegangenen Gase geröthet wurde, und dann noch der Wasserstoffgasstrom bis zum Erkalten hindurch geleitet.

Folgendes sind die Resultate meiner Analysen:

Angewandtes Kaliumpalladiumchlorid.	Rückstand bestehend aus Palladium u. Chlorkalium.
1. 4,7645 Gramme	3,0830 Gramme
2. 3,5973 „	2,3370 „
3. 5,3888 „	3,4910 „

Zur Bestimmung desselben Atomgewichts hat Berzelius das Kaliumpalladiumchlorür durch Glühen in Wasserstoffgas zersetzt, und folgende Resultate erhalten *):

*) Poggendorf's Annalen Bd. 13. 1828. S. 154 ff.

Angewandtes Kaliumpalladiumchlorür ($PdCl + KCl$).	Erhaltenes Palladium u. Chlorkalium.
1. 1,757 Gramme	1,384 Gramme
2. 2,606 „	2,043 „

Da wir also bei der Berechnung auch die Bestimmung der Atomgewichte vom Chlor und vom Kalium bedürfen, so müssen in Bezug auf diese angestellte Analysen zu Hülfe gezogen werden. Bei deren Bestimmung spielt aber das Silber eine so bedeutende Rolle, dass dieses auch in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen werden muss. Für dieses sind aber wieder die Analysen seiner Salze mit organischen Säuren sehr wichtig, und daher werden noch Kohlenstoff und Wasserstoff die Zahl der zu bestimmenden Grössen vermehren.

Folgende Analysen werde ich meiner Rechnung zu Grunde legen.

Marignac hat zur Bestimmung der Atomgewichte vom Silber, Chlor und Kalium 4 Reihen von Versuchen angestellt *):

I. Er löste Silber in Salpetersäure auf, und bestimmte die Menge von Chlorkalium, die zur Ausfällung des gewogenen Silbers erfordert wurde, wodurch er folgende Zahlen erhielt:

*) Bibliothéque universelle de Genève. Tome 46, p. 350. In den Gewichtsangaben habe ich, wo es anging, nach den Angaben der Experimentatoren die erforderlichen Reductionen schon angebracht.

	Angewandtes Silber.	Erforderliches Chlorkalium (K Cl)
1.	4,7238 Gramme	3,2643 Gramme
2.	21,7250 „	15,0088 „
3.	21,7590 „	15,0353 „
4.	21,9090 „	15,1390 „
5.	22,0320 „	15,2349 „
6.	25,1220 „	17,3590 „

II. Er bestimmte die Mengen von Chlorsilber, die er durch Fällung einer bestimmten Menge von Chlorkalium mit salpetersaurem Silberoxyd erhielt, mit folgenden Resultaten:

	Angewandtes Chlorkalium (K Cl).	Erhaltenes Chlorsilber (Ag Cl).
1.	17,034 Gramme	32,7597 Gramme
2.	14,427 „	27,7479 „
3.	15,028 „	28,9088 „
4.	15,131 „	29,1008 „
5.	15,216 „	29,2698 „

III. Er bestimmte die Mengen von Chlorsilber, welche er durch Fällung gewogener Mengen Silbers, die er dann in Salpetersäure auflöste, mit Chlorwasserstoffsäure erhielt:

	Angewandtes Silber	Erhaltenes Chlorsilber (Ag Cl).
1.	79,853 Gramme	106,091 Gramme
2.	69,905 „	92,874 „
3.	64,905 „	86,219 „
4.	92,362 „	122,706 „
5.	99,653 „	132,397 „

IV. Er bestimmte die Mengen von Chlorsilber, welche er erhielt, wenn er gewogene Quantitäten

von chlorsaurem Silberoxyd mit Chlorwasserstoff fällte:

Angewandtes chlorsaures Silberoxyd ($\dot{Ag} + \ddot{Cl}$).		Erhaltenes Chlorsilber ($Ag\,Cl$).	
1. 24,510	Gramme	18,3616	Gramme
2. 25,809	„	19,3345	„
3. 30,306	„	22,7072	„
4. 28,358	„	21,2453	„
5. 28,287	„	21,1833	„
6. 57,170	„	42,8366	„

Um dieselben Atomgewichte zu bestimmen, hat kürzlich Maumené folgende Versuche gemacht *):

I. Bei der Reduction von Chlorsilber durch Wasserstoffgas erhielt er folgende Resultate:

Angewandtes Chlorsilber ($Ag\,Cl$).		Erhaltenes Silber	
1. 4,355	Gramme	3,281	Gramme
2. 9,695	„	7,303	„
3. 8,0305	„	6,0505	„
4. 4,903	„	3,694	„
5. 6,205	„	4,6745	„
6. 28,278	„	21,284	„
7. 30,387	„	22,872	„

II. Unbestimmte Quantitäten von oxalsaurem Silberoxyd wurden mit Sand gemengt (um Explosionen zu vermeiden), und die Mengen von Silber und Kohlensäure bestimmt, welche er durch Glühen des Gemenges erhielt.

---

*) Annales de Chimie et de Physique. III. Série. 1846. Sept.

	Erhaltenes Silber	Erhaltene Kohlensäure
1.	14,299 Gramme	5,835 Gramme
2.	17,754 „	7,217 „
3.	11,550 „	4,703 „
4.	10,771 „	4,387 „
5.	8,674 „	3,533 „
6.	11,4355 „	4,658 „

III. Aehnliche Versuche stellte er mit essigsaurem Silberoxyd an, jedoch ohne das Salz mit Sand zu mengen:

	Erhaltenes Silber.	Erhaltene Kohlensäure.
1.	8,083 Gramme	0,585 Gramme
2.	11,215 „	9,135 „
3.	14,351 „	11,6935 „
4.	9,030 „	7,358 „
5.	20,227 „	16,475 „

IV. Er verwandelte Chlorkalium in Chlorsilber:

	Angewandtes Chlorkalium.	Erhaltenes Chlorsilber.
1.	10,700 Gramme	20,627 Gramme
2.	10,5195 „	20,273 „
3.	8,587 „	16,556 „

Zur Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs stellten Erdmann und Marchand 2 Reihen von Versuchen an *):

I. Sie verbrannten Diamanten in Sauerstoff mit folgenden Resultaten:

---

*) Erdmann und Marchand, Journ. für prakt. Chemie. Bd. 23. S. 159 ff.

	Verbrannte Kohle.	Erhaltene Kohlensäure.
1.	0,8052 Gramme	2,9467 Gramme
2.	1,0858 „	3,9875 „
3.	1,3557 „	4,9659 „
4.	1,6305 „	5,97945 „
5.	0,7500 „	2,7490 „

II. Sie verbrannten Graphit in Sauerstoff mit folgenden Resultaten:

	Verbrannte Kohle.		Erhaltene Kohlensäure.	
1.	1,5376 Gramme	Künstlicher Graphit	5,6367 Gramme	
2.	1,6494 „		6,0384 „	
3.	1,4505 „		5,31575 „	
4.	1,8935 „	Natürlicher Graphit.	6,9355 „	

Dieselben Versuche waren schon früher von Dumas und Stass angestellt worden *).

I. Bei den Verbrennungen von Graphit erhielten sie folgende Zahlen:

	Angewandte Kohle.		Erhaltene Kohlensäure	
1.	1,000 Gramme	Natürlicher	3,671 Gramme	
2.	0,998 „		3,660 „	
3.	0,994 „		3,645 „	
4.	1,216 „		4,461 „	
5.	1,471 „		5,395 „	
6.	0,992 „	Künstlicher	3,642 „	
7.	0,998 „		3,662 „	
8.	1,660 „		6,085 „	
9.	1,465 „		5,369 „	

*) Comptes rendus. Hier entnommen aus E. u. M. Journ.

II. Die Versuche mit Diamanten ergaben folgende Zahlen:

	Verbrannte Diamanten.	Erhaltene Kohlensäure.
1.	0,708 Gramme	2,598 Gramme
2.	0,864 „	3,1675 „
3.	1,219 „	4,465 „
4.	1,232 „	4,517 „
5.	1,375 „	5,042 „

Um das Atomgewicht des Wasserstoffs zu bestimmen, glühten Erdmann und Marchand Kupferoxyd in einem Wasserstoffgasstrom, und bestimmten den Verlust an Sauerstoff und das gebildete Wasser, wodurch sie folgende Zahlen erhielten *):

	Verlust an Sauerstoff.	Gebildetes Wasser.
1.	55,950 Gramme	62,980 Gramme
2.	84,924 „	95,612 „
3.	84,007 „	94,523 „
4.	31,461 „	35,401 „
5.	37,034 „	41,664 „
6.	39,195 „	44,089 „
7.	47,321 „	53,232 „
8.	49,460 „	55,636 „

Dumas erhielt auf dieselbe Weise folgende Zahlen **):

---

*) Erdmann u. Marchand, Journ. für prakt. Chemie. Bd. 26. S. 461 ff.

**) Comptes rendus. 1842. 11. Avril; hier aus E. und M. Journ. Bd. 26. S. 449 ff.

10. 15,2349 Ag — 22,032 K — 22,032 Cl = o
11. 17,359 Ag — 25,122 K — 25,122 Cl = o
12. 17,034 Ag — 32,7597 K — 15,7257 Cl = o
13. 14,427 Ag — 27,7479 K — 13,3209 Cl = o
14. 15,028 Ag — 28,9088 K — 13,8808 Cl = o
15. 15,131 Ag — 29,1008 K — 13,9698 Cl = o
16. 15,216 Ag — 29,2698 K — 14,0538 Cl = o
17. 79,853 Cl — 26,238 Ag = o
18. 69,905 Cl — 22,969 Ag = o
19. 64,905 Cl — 21,314 Ag = o
20. 92,362 Cl — 30,344 Ag = o
21. 99,653 Cl — 32,744 Ag = o
22. 6,1484 Ag + 6,1484 Cl — 11016,96 = o
23. 6,4745 Ag + 6,4745 Cl — 11600,7 = o
24. 7,5988 Ag + 7,5988 Cl — 13624,32 = o
25. 7,1127 Ag + 7,1127 Cl — 12747,18 = o
26. 7,1037 Ag + 7,1037 Cl — 12709,98 = o
27. 14,3334 Ag + 14,3334 Cl — 25701,96 = o

Die Analysen von Maumené geben folgende:

28. 1,074 Ag — 3,281 Cl = o
29. 2,392 Ag — 7,303 Cl = o
30. 1,980 Ag — 6,0505 Cl = o
31. 1,209 Ag — 3,694 Cl = o
32. 1,5305 Ag — 4,6745 Cl = o
33. 6,994 Ag — 21,284 Cl = o
34. 7,515 Ag — 22,872 Cl = o
35. 5,835 Ag — 28,598 C — 5719,6 = o
36. 7,217 Ag — 35,508 C — 7101,6 = o
37. 4,703 Ag — 23,100 C — 4620 = o
38. 4,387 Ag — 21,542 C — 4308,4 = o
39. 3,533 Ag — 17,348 C — 3469,6 = o
40. 4,658 Ag — 22,871 C — 4574,2 = o

41. 6,585 Ag — 32,332 C — 6466,4 = o
42. 9,135 Ag — 44,860 C — 8972,0 = o
43. 11,6935 Ag — 57,404 C — 11480,8 = o
44. 7,358 Ag — 36,120 C — 7224 = o
45. 16,475 Ag — 80,908 C — 16181,6 = o
46. 10,700 Ag — 20,627 K — 9,927 Cl = o
47. 10,5195 Ag — 20,273 K — 9,7535 Cl = o
48. 8,587 Ag — 16,556 K — 7,969 Cl = o.

Aus den Untersuchungen von Erdmann und Marchand über das Atomgewicht des Kohlenstoffs gehen die folgenden hervor:

49. 2,1415 C — 161,04 = o
50. 2,9017 C — 217,16 = o
51. 3,6102 C — 271,14 = o
52. 4,34895 C — 326,1 = o
53. 1,999 C — 150 = o
54. 4,0991 C — 307,52 = o
55. 4,389 C — 329,88 = o
56. 3,86525 C — 290,1 = o
57. 5,042 C — 378,7 = o.

Aus denen von Dumas und Stass die folgenden:

58. 2,671 C — 200 = o
59. 2,662 C — 199,6 = o
60. 2,651 C — 198,8 = o
61. 3,245 C — 243,2 = o
62. 3,924 C — 294,2 = o
63. 2,65 C — 198,4 = o
64. 2,664 C — 199,6 = o
65. 4,425 C — 332 = o
66. 3,904 C — 293 = o
67. 1,89 C — 141,6 = o
68. 2,3035 C — 172,8 = o

69. 3,246 C — 243,8 = o
70. 3,285 C — 246,4 = o
71. 3,667 C — 275 = o.

Erdmann und Marchand's Verbrennungen von Wasserstoff ergeben folgende:

72. 55,95 H — 703 = o
73. 84,924 H — 1068,8 = o
74. 84,007 H — 1051,6 = o
75. 31,461 H — 394 = o
76. 37,034 H — 463 = o
77. 39,195 H — 489,4 = o
78. 47,321 H — 591,1 = o
79. 49,46 H — 617,6 = o.

Dumas's Verbrennungen folgende:

80. 13,179 H — 164,8 = o
81. 20,362 H — 254,3 = o
82. 20,495 H — 255,8 = o
83. 57,004 H — 704 = o
84. 76,364 H — 959,6 = o
85. 43,571 H — 547,6 = o
86. 34,811 H — 436,7 = o
87. 45,887 H — 573,6 = o
88. 60,031 H — 755,5 = o
89. 51,838 H — 648,2 = o
90. 52,508 H — 657 = o
91. 59,789 H — 749,3 = o
92. 62,09 H — 780,9 = o
93. 51,838 H — 652,2 = o
94. 56,483 H — 709,4 = o
95. 36,789 H — 460,1 = o
96. 34,162 H — 429,6 = o

97. 32,133 H — 404,2 = o
98. 30,827 H — 385 = o.

Endlich geben Liebig und Redtenbacher's Analysen folgende Gleichungen:

99. 1,7257 Ag — 12,5956 C — 9,4467 H — 1259,56 = o
100. 2,6859 Ag — 19,6112 C — 14,7084 H — 1961,12 = o
101. 2,2842 Ag — 16,6772 C — 12,5079 H — 1667,72 = o
102. 2,0504 Ag — 14,9656 C — 11,2242 H — 1496,56 = o
103. 1,452 Ag — 10,5956 C — 7,9467 H — 1059,56 = o
104. 1,5638 Ag — 9,1076 C — 4,5538 H — 1366,14 = o
105. 1,1238 Ag — 6,5456 C — 3,2728 H — 981,84 = o
106. 1,318 Ag — 7,6728 C — 3,8364 H — 1150,92 = o
107. 2,2081 Ag — 12,8584 C — 6,4292 H — 1928 76 = o
108. 0,3922 Ag — 2,284 C — 1,142 H — 342,6 = o
109. 2,144 Ag — 12 4836 C — 6,2418 H — 1872,54 = o
110. 3,7741 Ag — 21,9772 C — 10,9886 H — 3296,58 = o
111. 1,9034 Ag — 11,0816 C — 5,5408 H — 1662,24 = o
112. 0,6648 Ag — 3,87 C — 1,935 H — 580,5 = o
113. 2,6876 Ag — 15,6448 C — 7,8224 H — 2346,72 = o
114. 2,6136 Ag — 17,0432 C — 8,5216 H — 2130,4 = o
115. 1,6202 Ag — 10,5756 C — 5,2878 H — 1321,95 = o
116. 1,6818 Ag — 10,9976 C — 5,4988 H — 1374,7 = o
117. 2,1469 Ag — 14,0116 C — 7,0058 H — 1751,45 = o
118. 1,7813 Ag — 11,6056 C — 5,8028 H — 1450,6 = o.

Um die Rechnung zu erleichtern, führen wir jetzt für die unbekannten Grössen Näherungswerthe ein, und bestimmen die dann noch hinzuzufügenden Correctionen, welche wir mit den entsprechenden kleinen Buchstaben bezeichnen wollen. Setzen wir also:

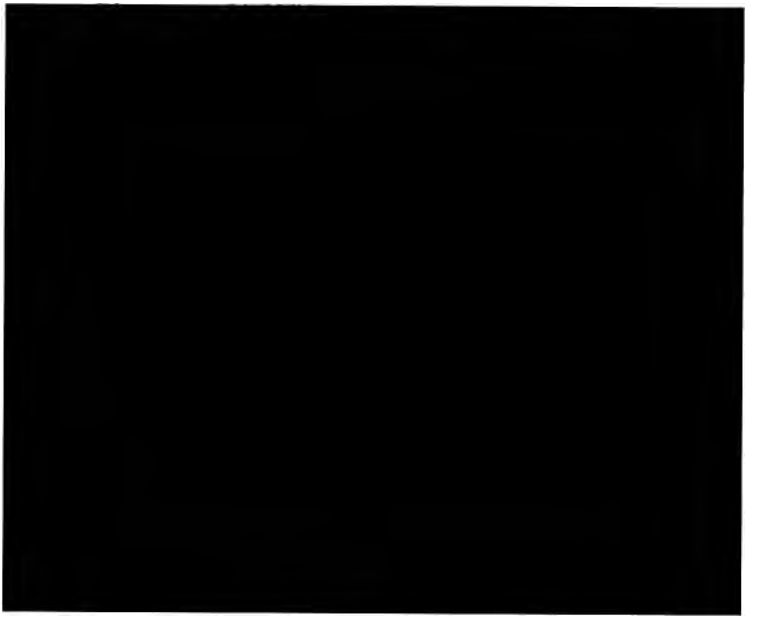
$$Pd = 680 + p,$$
$$K = 489 + k,$$
$$Cl = 443 + cl,$$
$$Ag = 1350 + a,$$
$$C = 75 + c,$$
$$H = 12{,}5 + h,$$

so gehen dadurch die gegebenen Gleichungen in folgende über:

1. $1{,}6815\,p + 1{,}6815\,k - 4{,}4845\,cl - 20{,}96 = o$
2. $1{,}2603\,p + 1{,}2603\,k - 3{,}4137\,cl - 38{,}9784 = o$
3. $1{,}8978\,p + 1{,}8978\,k - 5{,}0842\,cl - 33{,}7724 = o$
4. $0{,}373\,p + 0{,}373\,k - 1{,}011\,cl - 1{,}1836 = o$
5. $0{,}563\,p + 0{,}563\,k - 1{,}48\,cl + 0{,}2507 = o$
6. $3{,}2643\,a - 4{,}7238\,k - 4{,}7238\,cl + 4{,}2234 = o$
7. $15{,}0088\,a - 21{,}725\,k - 21{,}725\,cl + 14{,}18 = o$
8. $15{,}0353\,a - 21{,}759\,k - 21{,}759\,cl + 18{,}267 = o$
9. $15{,}139\,a - 21{,}909\,k - 21{,}909\,cl + 18{,}462 = o$
10. $15{,}2349\,a - 22{,}032\,k - 22{,}032\,cl + 33{,}291 = o$
11. $17{,}359\,a - 25{,}122\,k - 25{,}122\,cl + 20{,}946 = o$
12. $17{,}034\,a - 32{,}7597\,k - 15{,}7257\,cl + 9{,}9216 = o$
13. $14{,}427\,a - 27{,}7479\,k - 13{,}3209\,cl + 6{,}5682 = o$
14. $15{,}028\,a - 28{,}9088\,k - 13{,}8808\,cl + 2{,}2024 = o$
15. $15{,}131\,a - 29{,}1008\,k - 13{,}9698\,cl + 7{,}9374 = o$
16. $15{,}216\,a - 29{,}2698\,k - 14{,}0538\,cl + 2{,}8344 = o$
17. $79{,}853\,cl - 26{,}238\,a - 46{,}421 = o$
18. $69{,}905\,cl - 22{,}969\,a - 40{,}235 = o$
19. $64{,}905\,cl - 21{,}314\,a - 20{,}985 = o$
20. $92{,}362\,cl - 30{,}344\,a - 48{,}034 = o$
21. $99{,}653\,cl - 32{,}744\,a - 58{,}121 = o$
22. $6{,}1484\,cl + 6{,}1484\,a + 7{,}1212 = o$
23. $6{,}4745\,cl + 6{,}4745\,a + 8{,}0785 = o$
24. $7{,}5988\,cl + 7{,}5988\,a + 0{,}3284 = o$

25. $7{,}1127\,\mathrm{cl} + 7{,}1127\,\mathrm{a} + 5{,}8911 = 0$
26. $7{,}1037\,\mathrm{cl} + 7{,}1037\,\mathrm{a} + 26{,}9541 = 0$
27. $14{,}3334\,\mathrm{cl} + 14{,}3334\,\mathrm{a} - 2{,}1738 = 0$
28. $1{,}074\,\mathrm{a} - 3{,}281\,\mathrm{cl} - 8{,}583 = 0$
29. $2{,}392\,\mathrm{a} - 7{,}303\,\mathrm{cl} - 6{,}029 = 0$
30. $1{,}98\,\mathrm{a} - 6{,}0505\,\mathrm{cl} - 7{,}3715 = 0$
31. $1{,}209\,\mathrm{a} - 3{,}694\,\mathrm{cl} - 4{,}292 = 0$
32. $1{,}5305\,\mathrm{a} - 4{,}6745\,\mathrm{cl} - 4{,}6285 = 0$
33. $6{,}994\,\mathrm{a} - 21{,}284\,\mathrm{cl} + 13{,}088 = 0$
34. $7{,}515\,\mathrm{a} - 22{,}872\,\mathrm{cl} + 12{,}954 = 0$
35. $5{,}835\,\mathrm{a} - 28{,}598\,\mathrm{c} + 12{,}8 = 0$
36. $7{,}217\,\mathrm{a} - 35{,}508\,\mathrm{c} - 21{,}75 = 0$
37. $4{,}703\,\mathrm{a} - 23{,}1\,\mathrm{c} - 3{,}45 = 0$
38. $4{,}387\,\mathrm{a} - 21{,}542\,\mathrm{c} - 1{,}6 = 0$
39. $3{,}533\,\mathrm{a} - 17{,}348\,\mathrm{c} - 1{,}15 = 0$
40. $4{,}658\,\mathrm{a} - 22{,}871\,\mathrm{c} - 1{,}225 = 0$
41. $6{,}585\,\mathrm{a} - 32{,}332\,\mathrm{c} - 1{,}55 = 0$
42. $9{,}135\,\mathrm{a} - 44{,}86\,\mathrm{c} - 4{,}25 = 0$
43. $11{,}6935\,\mathrm{a} - 57{,}404\,\mathrm{c} + 0{,}125 = 0$
44. $7{,}358\,\mathrm{a} - 36{,}12\,\mathrm{c} + 0{,}3 = 0$
45. $16{,}475\,\mathrm{a} - 80{,}908\,\mathrm{c} - 8{,}45 = 0$
46. $10{,}7\,\mathrm{a} - 29{,}627\,\mathrm{k} - 9{,}927\,\mathrm{cl} - 39{,}264 = 0$
47. $10{,}5195\,\mathrm{a} - 20{,}273\,\mathrm{k} - 9{,}7535\,\mathrm{cl} - 32{,}9725 = 0$
48. $8{,}587\,\mathrm{a} - 16{,}556\,\mathrm{k} - 7{,}909\,\mathrm{cl} - 33{,}701 = 0$
49. $2{,}1415\,\mathrm{c} - 0{,}4275 = 0$
50. $2{,}9017\,\mathrm{c} + 0{,}4675 = 0$
51. $3{,}6102\,\mathrm{c} - 0{,}375 = 0$
52. $4{,}34895\,\mathrm{c} + 0{,}07125 = 0$
53. $1{,}999\,\mathrm{c} - 0{,}075 = 0$
54. $4{,}0991\,\mathrm{c} - 0{,}0875 = 0$
55. $4{,}389\,\mathrm{c} - 0{,}705 = 0$
56. $3{,}86525\,\mathrm{c} - 0{,}20625 = 0$

57. $5{,}042\,c - 0{,}55 = 0$
58. $2{,}671\,c + 0{,}325 = 0$
59. $2{,}662\,c + 0{,}05 = 0$
60. $2{,}651\,c + 0{,}025 = 0$
61. $3{,}245\,c + 0{,}175 = 0$
62. $3{,}924\,c + 0{,}1 = 0$
63. $2{,}65\,c + 0{,}35 = 0$
64. $2{,}664\,c + 0{,}2 = 0$
65. $4{,}425\,c - 0{,}125 = 0$
66. $3{,}904\,c - 0{,}2 = 0$
67. $1{,}89\,c + 0{,}15 = 0$
68. $2{,}3035\,c - 0{,}0375 = 0$
69. $3{,}246\,c - 0{,}35 = 0$
70. $3{,}285\,c - 0{,}025 = 0$
71. $3{,}667\,c + 0{,}025 = 0$
72. $55{,}95\,h - 3{,}625 = 0$
73. $84{,}924\,h - 7{,}25 = 0$



89. $51{,}838\,h - 0{,}225 = 0$
90. $52{,}508\,h - 0{,}65 = 0$
91. $59{,}789\,h - 1{,}9375 = 0$
92. $62{,}09\,h - 4{,}775 = 0$
93. $51{,}838\,h - 4{,}225 = 0$
94. $56{,}483\,h - 3{,}3625 = 0$
95. $36{,}789\,h - 0{,}2375 = 0$
96. $34{,}162\,h - 2{,}575 = 0$
97. $32{,}133\,h - 2{,}5375 = 0$
98. $30{,}827\,h + 0{,}3375 = 0$
99. $1{,}7257\,a - 12{,}5956\,c - 9{,}4467\,h + 7{,}28125 = 0$
100. $2{,}6859\,a - 19{,}6112\,c - 14{,}7084\,h + 10{,}15 = 0$
101. $2{,}2842\,a - 16{,}6772\,c - 12{,}5079\,h + 8{,}81125 = 0$
102. $2{,}0504\,a - 14{,}9656\,c - 11{,}2242\,h + 8{,}6575 = 0$
103. $1{,}452\,a - 10{,}5956\,c - 7{,}9467\,h + 6{,}63625 = 0$
104. $1{,}5638\,a - 9{,}1076\,c - 4{,}5538\,h + 4{,}9975 = 0$
105. $1{,}1238\,a - 6{,}5456\,c - 3{,}2728\,h + 3{,}46 = 0$
106. $1{,}318\,a - 7{,}6728\,c - 3{,}8364\,h + 4{,}965 = 0$
107. $2{,}2081\,a - 12{,}8584\,c - 6{,}4292\,h + 7{,}43 = 0$
108. $0{,}3922\,a - 2{,}284\,c - 1{,}142\,h + 1{,}295 = 0$
109. $2{,}144\,a - 12{,}4836\,c - 6{,}2418\,h + 7{,}5675 = 0$
110. $3{,}7741\,a - 21{,}9772\,c - 10{,}9886\,h + 12{,}8075 = 0$
111. $1{,}9034\,a - 11{,}0816\,c - 5{,}5408\,h + 6{,}97 = 0$
112. $0{,}6648\,a - 3{,}87\,c - 1{,}935\,h + 2{,}5425 = 0$
113. $2{,}6876\,a - 15{,}6448\,c - 7{,}8224\,h + 10{,}4 = 0$
114. $2{,}6136\,a - 17{,}0432\,c - 8{,}5216\,h + 13{,}2 = 0$
115. $1{,}6202\,a - 10{,}5756\,c - 5{,}2878\,h + 6{,}0525 = 0$
116. $1{,}6818\,a - 10{,}9976\,c - 5{,}4988\,h + 2{,}175 = 0$
117. $2{,}1469\,a - 14{,}0116\,c - 7{,}0058\,h + 8{,}4225 = 0$
118. $1{,}7813\,a - 11{,}6056\,c - 5{,}8028\,h + 11{,}2 = 0$.

Wenn wir aus diesen 118 Gleichungen nach der oben entwickelten Methode die Normalgleichun-

gen ableiten, so ergeben sich folgende 6 Gleichungen:

$$8{,}4735\,p + 8{,}4735\,h - 22{,}7021\,cl - 148{,}7623 = o$$
$$8{,}4735\,p + 8065{,}7549\,k + 5179{,}9595\,cl - 4626{,}6873\,a - 1386{,}996 = o.$$
$$-22{,}7021\,p + 5179{,}9595\,k + 39385{,}9974\,cl - 14214{,}4505\,a - 19681{,}0594 = o.$$
$$-4626{,}6873\,k - 14214{,}4505\,cl + 7768{,}461\,a - 4212{,}7088\,c - 302{,}6858\,h + 7465{,}9969 = o.$$
$$-4212{,}7088\,a + 21757{,}7555\,c + 1983{,}6461\,h - 560{,}714 = o.$$
$$-302{,}6058\,a + 1983{,}6461\,c + 69355{,}4772\,h - 3481{,}1037 = o$$

Durch die Auflösung dieser Gleichungen erhalten wir folgende Werthe der unbekannten Grössen:

$$\left.\begin{array}{l} p = +18{,}816 \\ k = -0{,}489 \\ cl = +0{,}288 \\ a = -0{,}796 \\ c = -0{,}133 \\ h = +0{,}0505 \end{array}\right\} \text{mithin} \left\{\begin{array}{l} Pd = 698{,}816 \\ K = 488{,}511 \\ Cl = 443{,}288 \\ Ag = 1349{,}204 \\ C = 74{,}867 \\ H = 12{,}5505. \end{array}\right.$$

Lassen wir meine Analysen unberücksichtigt, und nehmen zur Bestimmung des Atomgewichts vom Palladium nur die Analysen von Berzelius, so erhalten wir folgendes System von Gleichungen:

$$0{,}4561\,p + 0{,}4561\,k - 1{,}2103\,cl - 0{,}3003 = o.$$
$$0{,}4561\,p + 8057{,}7374\,k + 5201{,}4513\,cl - 4626{,}6873\,a - 1238{,}534 = o.$$
$$-1{,}2103\,p + 5201{,}4513\,k + 39328{,}3842\,cl - 14214{,}4505\,a - 20079{,}8207 = o.$$
$$-4626{,}6873\,k - 14214{,}4505\,cl + 7768{,}461\,a - 4212{,}7088\,c - 302{,}6858\,h + 7465{,}9969 = o.$$

$$-4212{,}7088\,a + 21757{,}7555\,c + 1983{,}6461\,h - 560{,}714 = o.$$
$$-302{,}6058\,a + 1983{,}6461\,c + 69355{,}4772\,h - 3481{,}1037 = o,$$

deren Auflösung folgende Werthe der unbekannten Grössen giebt:

$$\left.\begin{array}{l} p = +1{,}9108 \\ k = -0{,}489 \\ cl = +0{,}288 \\ a = -0{,}796 \\ c = -0{,}133 \\ h = +0{,}0505 \end{array}\right\} \text{mithin} \left\{\begin{array}{l} Pd = 681{,}911 \\ K = 488{,}511 \\ Cl = 443{,}288 \\ Ag = 1349{,}204 \\ C = 74{,}867 \\ H = 12{,}5505. \end{array}\right.$$

Lassen wir die ersten 5 Gleichungen, in welchen p vorkommt, unberücksichtigt, so erhalten wir das folgende System von Normalgleichungen aus den übrigen 113:

$$8057{,}2813\,k + 5202{,}6616\,cl - 4626{,}6873\,a - 1238{,}2337 = o.$$
$$5202{,}6616\,k + 39325{,}1717\,cl - 14214{,}4505\,a - 20080{,}6463 = o.$$
$$-6426{,}6873\,k - 14214{,}4505\,cl + 7768{,}461\,a - 4212{,}7088\,c - 302{,}6058\,h + 7465{,}9969 = o.$$
$$-4212{,}7088\,a + 21757{,}7555\,c + 1983{,}6461\,h - 560{,}714 = o.$$
$$-302{,}6058\,a + 1983{,}6461\,c + 69355{,}4772\,h - 3481{,}1037 = o.$$

Aus der Auflösung derselben gehen dann diese Werthe hervor:

$$k = -0{,}490$$
$$cl = +0{,}287$$
$$a = -0{,}798$$
$$c = -0{,}1334$$
$$h = -0{,}0505.$$

Substituiren wir diese Werthe in den Gleichungen 6—118, so bleiben die folgenden Abweichungen:

6. + 2,5773.	36. — 22,7724.	66. — 0,7208.
7. + 6,6138.	37. — 4,1215.	67. — 0,1021.
8. + 10,6859.	38. — 2,2271.	68. — 0,3448.
9. + 10,8286.	39. — 1,6551.	69. — 0,783.
10. + 25,60605.	40. — 1,8911.	70. — 0,4632.
11. + 12,1933.	41. — 2,4917.	71. — 0,4642.
12. + 7,8674.	42. — 5,5554.	72. — 0,7995.
13. + 4,8287.	43. — 1,5487.	73. — 2,9613.
14. + 0,3916.	44. — 0,7533.	74. + 2,7299.
15. + 6,1129.	45. — 10,8039.	75. + 0,8513.
16. + 1,0008.	46. — 40,5444.	76. + 1,7952.
17. — 2,5653.	47. — 34,0592.	77. + 2,5168.
18. — 1,843.	48. — 34,7281.	78. + 2,8022.
19. + 14,6513.	49. — 0,7132.	79. + 3,1477.
20. + 2,6884.	50. + 0,0804.	80. + 0,603.
21. — 3,3869.	51. — 0,8556.	81. + 1,2533.
22. + 3,9794.	52. — 9,5089.	82. + 1,4225.
23. + 4,77.	53. — 0,3417.	83. + 11,4287.
24. — 3,5546.	54. — 0,6343.	84. — 1,1936.
25. + 2,2565.	55. — 1,2905.	85. — 0,7612.
26. + 23,3241.	56. — 0,7219.	86. + 0,1955.
27. — 9,4982.	57. — 1,2226.	87. + 2,3048.
28. — 5,3817.	58. — 0,0319.	88. — 2,0809.
29. — 10,0338.	59. — 0,3051.	89. + 2,3928.
30. — 10,688.	60. — 0,3286.	90. + 2,0017.
31. — 6,317.	61. — 0,2579.	91. + 1,0818.
32. — 7,1914.	62. — 0,4235.	92. — 1,6395.
33. + 1,3983.	63. — 0,0035.	93. — 1,6072.
34. + 0,3928.	64. — 0,1554.	94. — 0,5101.
35. + 11,9586.	65. — 0,7153.	95. + 1,6203.

96. — 0,8498.	104. + 4,7346.	112. + 2,4272.
97. — 0,9148.	105. + 3,2705.	113. + 9,9471.
98. + 1,8943.	106. + 4,743.	114. + 12,9576.
99. + 7,0074.	107. + 7,0586.	115. + 5,9033.
100. + 9,78.	108. + 1,229.	116. + 2,0225.
101. + 8,5815.	109. + 7,2067.	117. + 8,2246.
102. + 8,451.	110. + 12,1736.	118. + 11,0337.
103. + 6,49.	111. + 6,6801.	

Bestimmen wir hieraus nach der oben entwickelten Methode den mittlern (m) und den wahrscheinlichen (ε) Fehler, so erhalten wir folgende Werthe:

	m	ε
k	± 0,155	± 0,105
cl	± 0,108	± 0,073
a	± 0,313	± 0,211
c	± 0,085	± 0,0575
h	± 0,0335	± 0,0225.

Mithin erhalten wir folgende Atomgewichte:

K = 488,510 ± 0,105
Cl = 443,287 ± 0,073
Ag = 1349,202 ± 0,211
C = 74,867 ± 0 0575
H = 12,5505 ± 0,0225.

Zur Vergleichung mögen hier schliesslich noch die Zahlen folgen, welche aus den einzelnen Versuchsreihen abgeleitet sind:

Marignac hat aus seinen Versuchen folgende Zahlen berechnet:

K = 488,94
Cl = 443,20
Ag = 1349,01,

Maumené fand dafür folgende.

K = 487,004
Cl = 443,669
Ag = 1350,322.

Aus den von Dumas und Stass, und von Erdmann und Marchand erhaltenen Resultaten hat Röber nach der Methode der kleinsten Quadrate

C = 74,9917 ± 0,0093

gefunden.

Nach derselben Methode (von Strecker) behandelt, geben Liebig und Redtenbacher's Analysen:

Ag = 1348,79 ± 0,37
C = 75,415 ± 0,061.

Endlich fanden Erdmann und Marchand ebenfalls nach dieser Methode aus ihren und Dumas's Verbrennungen von Wasserstoff

H = 12,498 ± 0,02.

2.

Chemische Untersuchung

des

SCHILDPATTS.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doctorwürde bei der philosophischen Facultät der Georgia Augusta

eingereicht

von

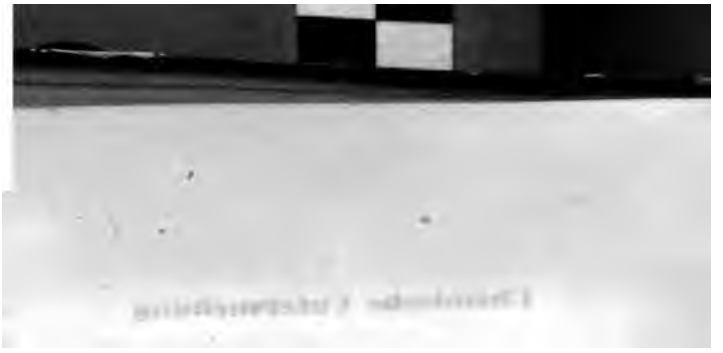
AUG. VÖLCKER.

Dr. phil.

Göttingen,

gedruckt in der Officin von E. A. Huth.

1847.



Viele Substanzen des thierischen Organismus, als Haare, Hörner, Klauen, Federn, Wolle, Fischbein, Nägel, die Epidermis, Krallen und ähnliche Hautfortsetzungen und Bedeckungen zeigen in ihrem elementären Bau sowohl, als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem Verhalten zu chemischen Reagentien grosse Uebereinstimmung. Sie sind unter dem Namen von Horngeweben bekannt.

Was die chemische Natur dieser Gewebe anbetrifft, so hielt man sie früher alle für gleich zusammengesetzt, allein neuere Untersuchungen haben uns gelehrt, dass, obgleich man zur Annahme einer einfachen, in den meisten dieser Körper enthaltenen Grundsubstanz berechtigt ist, einer Substanz, woraus die Zellenwand entweder ganz besteht, oder welche wenigstens den Hauptbestandtheil derselben ausmacht, doch Verschiedenheiten, die aus verschiedenen Ursachen herrühren können, bestehen.

Die meisten Horngewebe nähern sich in ihrer Elementarzusammensetzung einander so sehr, dass man sie in den meisten Fällen gewiss nicht für wesentlich verschieden ansehen darf. Verschiedene Chemiker haben

die Horngewebe einer näheren chemischen Untersuchung unterworfen, namentlich hat Scherer die meisten derselben ausführlich studirt, aber auch v. Laer, v. Kerckhoff und Tilanus verdanken wir werthvolle Beiträge zur Kenntniss dieser Körper. Aus den Untersuchungen dieser Chemiker geht hervor, dass die verschiedenen von ihnen untersuchten Stoffe in ihrem Kohlenstoff- Wasserstoff- und Stickstoffgehalt sich sehr nähern, in ihrem chemischen Verhalten aber kleine Verschiedenheiten zeigen. Der Schwefelgehalt der einzelnen Substanzen zeigt noch die grösste Verschiedenheit und nur ein hierher gehörender Körper, nämlich Schildpatt, zeigt in dem Kohlenstoffgehalt, nach den, vom Prof. Mulder mitgetheilten Analysen *), eine bedeutende Abweichung von dem Kohlenstoffgehalt der andern Horngewebe. Die chemische Natur dieses merkwürdigen Gewebes ist bis jetzt nicht genauer untersucht; alles darüber Bekannte findet man in der physiologischen Chemie v. Mulder. Aus den dort angegebenen Thatsachen geht hervor, dass Schildpatt von allen anderen Horngeweben abweicht, und es schien mir desshalb nicht ganz werthlos dieses Gewebe einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen und die erhaltenen Resultate mit den analytischen Resultaten andrer hornartiger Gewebe zu vergleichen.

Jedem, der sich mit der Untersuchung ähnlicher Substanzen beschäftigt, sind die Schwierigkeiten, die einem im Verlaufe der Arbeit entgegentreten, be-

*) Physiolog. Chemie v. Mulder, 6te Lieferung. pag. 583 der deutschen Uebersetzung v. Dr. Moleschott.

kannt. Das Wenige, was wir über die Natur der Proteinstoffe wissen, der amorphe Zustand der Substanzen, die leichte Veränderlichkeit derselben sind Ursache genug, die Fehlschlüsse und das Mangelhafte derartiger Untersuchungen und das dadurch veranlasste langsame Fortschreiten unserer Kenntniss dieser Körper zu erklären. Ich muss desshalb bei der Mittheilung meiner Resultate um gütige Nachsicht bitten, da mir selbst das Mangelhafte dieser Untersuchung am besten bekannt ist; auch wird man es mir nicht verübeln, wenn ich mich einfach darauf beschränke, die gefundenen Resultate anzugeben und diese nicht in Einklang zu bringen suche mit dem Grundstoff der albuminösen Stoffe und ebensowenig dafür Formeln zu berechnen suche. Die erhaltenen Resultate weichen von den bei ähnlicher Behandlung aus andern hornartigen Substanzen erhaltenen Producten so sehr ab, dass sich schwerlich ein Zusammenhang andeuten lässt; überdiess halte ich die aus Schildpatt gewonnenen Producte selbst nicht für einfache chemische Verbindungen, sondern für Gemenge und es desshalb für überflüssig und ungereimt dafür Formeln zu construiren.

Ehe ich die eigentliche chemische Untersuchung mittheile, wird es nicht unpassend sein Einiges über den Elementarbau dieses Gewebes, so viel man diesen unter dem Mikroskop wahrnimmt, mitzutheilen. Schildpatt wurde schon vor einigen Jahren von Mulder und Donders mikroskopisch untersucht. In neuester Zeit hat Donders verschiedene thierische Gewebe aufs Neue mikroskopisch untersucht und seine Beobachtungen veröffentlicht in dem 2ten Hefte der Hol-

ländischen Beiträge zu den anatomischen und physiologischen Wissenschaften von v. Daen, Donders und Moleschott. Herr Dr. Donders hatte die Güte mir seine Beobachtungen über Schildpatt mitzutheilen und einige ihm übergebene Präparate aus Schildpatt unter dem Mikroskope zu untersuchen und ich schalte daher in Folgendem die Beobachtungen Donders hier ein.

Mikroskopische Untersuchung von Schildpatt.

Auf Querschnitten von Schildpatt sieht man in der Regel 3—4 dunkle Linien — wahrscheinlich Risse — bei auffallendem Lichte weiss. Durch diese Risse wird häufig eine mehr gelbe von einer mehr braunen Substanz getrennt. An sehr dünnen Schnitten erkennt man, dass diese braune Farbe durch kleine ovale Gruppen, auch bei auffallendem Lichte brauner Pigmentmoleküle bedingt wird; jene Gruppen messen der Länge nach $\frac{1}{50}$, der Breite nach $\frac{1}{150}$ M. M. und liegen ziemlich regelmässig in Reihen, die in der Regel nicht ganz parallel der Oberfläche verlaufen. In Oel oder Terpenthin wird die braune Farbe nicht heller. Nicht selten sieht man hier und da deutlich parallele Linien, die auf eine plattenförmige Struktur hinweisen, in der braunen Substanz weniger leicht zu erkennen sind, dort aber stets den Reihen der kleinen Pigment-Gruppen parallel verlaufen und also jedenfalls durch die Struktur selbst bedingt werden. Am deutlichsten erhellt die lamellose Struktur von Schildpatt, wenn man Stückchen desselben einige

Tage der Einwirkung mit vier Theilen Wassers verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bei 40—50° C aussetzt. Die Stückchen werden dadurch weich und biegsam und lassen sich wie Glimmerblättchen in feine Lamellen spalten; sie verändern aber dabei wenig ihre Farbe und werden nicht gallertig. Durch wenig concentrirte Schwefelsäure wurde Schildpatt in wenigen Stunden braun, gallertig und durchsichtig, allein selbst nach 6 Stunden lassen sich durch Reiben nur schwer Stückchen isoliren. Nach 18 Stunden isoliren sich einzelne kleine, in der Regel unregelmässige Plättchen, die an Hornblättchen erinnern, aber eine Isolation zu charakteristischen Zellen lässt sich selbst nach sechsmonatlicher Maceration des Schildpatts in concentrirter Schwefelsäure nicht hervorbringen. Wohl sieht man dann, auch schon viel früher, an dünnen Blättchen die Gruppen mehr oder weniger eckiger, ovaler Zellen angedeutet. Deutlicher erscheinen diese an dünnen Lamellen, welche man durch Spaltung mit verdünnter Salzsäure und namentlich mit verdünnter Schwefelsäure behandelter Stückchen erhalten hat. Sie sind am häufigsten eckig, haben einen Durchmesser von $\frac{1}{125}$ bis $\frac{1}{350}$ M. M. und sind weniger lang als breit. In der braunen Substanz sieht man in jeder Zelle eine kleine Gruppe von Pigmentkörnchen.

Nach sechsstündiger Einwirkung von concentrirter Kalilauge zeigen sich parallel der Oberfläche hier und da länglich runde Umrisse und lange dunkle Streifen. Wasser bringt darin keine merkliche Veränderung hervor; die Stückchen sind noch hart und es ist also sechsstündige Einwirkung von Kali für dieses Gewebe nicht hinreichend um es zu verändern.

Auf dem Querdurchschnitt nimmt man nach sechsstündigem Verweilen des Schildpatts in Kalilösung nichts besonderes wahr. Durch Zusatz von Wasser wird die Masse heller und die Streifen viel deutlicher; sie sind dicht neben einander gelagert und in kurzen Zwischenräumen abgebrochen und in einander verwebt.

Die Einwirkung des Kali muss bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens 24 Stunden lang fortgesetzt werden, wenn man Aufklärung über die Struktur zu erhalten wünscht. Wenn man Wasser hinzugesetzt hat, sieht man dann meist ovale mehr oder weniger eckige (durchschnittlich $\frac{1}{17}$ M. M. lange und $\frac{1}{38}$ M. M. breite) darauf, namentlich an den Rändern mehr rundliche ($\frac{1}{25}$ M. M. im Durchmesser betragende) Zellen, welche häufig einen körnigen Inhalt haben, aber keine Kerne zeigen. Hinsichtlich der Lagerung der an einander grenzenden Zellen gilt für Schildpatt das Nämliche wie für alle aus Hornzellenschichten bestehenden Gewebe, dass nämlich die Zellen der an einander grenzenden Schichten einander ungefähr zur Hälfte bedecken. Diesem Umstande ist das ziemlich regelmässige netzförmige Ansehen zuzuschreiben, welches man anfangs, wenn die Zellen beginnen, aus einander zu weichen, beobachtet. In der braunen Substanz sieht man die Gruppe der Pigmentkörnchen noch deutlich in jeder Zelle; sie wird also auch langsam in Kali gelöst. Im Einklange mit meinen Beobachtungen bemerkt Donders bei seiner mikrochemischen Untersuchung, dass durch verdünnte Kalilösung rascher ein grosser Theil des Schildpatts aufgelöst wurde, als durch eine gesättigte. (Die mit verdünnter Kalilauge erhaltene Schildpattlösung wird durch Zusatz einer

hinreichenden Menge einer gesättigten Kalilösung gefällt). In den Flecken, die nach langer Einwirkung einer verdünnten Kalilösung übrig geblieben, waren die Zellen wohl deutlich sichtbar, aber nicht prall gefüllt und auch durch Zusatz von Wasser quollen sie nicht auf, so dass man annehmen muss, dass die Zellen an einzelnen Stellen verletzt waren oder durch die lange fortgesetzte Behandlung mit Kali ihre Imbibitionseigenschaft nach den Gesetzen der Ex- und Endosmose verloren hatten. Auch isoliren sich die Zellen nicht, was nach 2 mal 24 stündiger Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf feinen Querschnitten nicht selten geschieht.

Beschreibung des zur Untersuchung angewandten Schildpatts.

Um sicher zu sein ächtes Schildpatt zu haben, verschaffte ich mir die ganze Schildkrötendecke von Testudo tabulata und löste vorsichtig das Schildpatt davon ab. Das Rückenschild war dunkelbraun mit einigen gelben Flecken, das Bauchschild dagegen hellgelb mit einigen hellgelben Streifen. Aus dem braunen Schildpatt schnitt ich sorgfältig die weissen Flekken und aus dem weissen die braunen Streifen heraus und bewahrte beide Antheile besonders zur Untersuchung auf. Eine andere grössere Quantität Schildpatt erhielt ich aus erster Hand aus Amsterdam. Die einzelnen Platten waren grösser und dicker als die der genannten Landschildkröte. So gut als möglich suchte ich auch hier die helleren Theile von den dunkler gefärbten gesondert zu untersuchen. Diese

Platten waren weniger dunkel gefärbt als die der Testudo tabulata, und mit hellbraunen Streifen durchzogen, so dass ein Ausschneiden der ganz lichten Theile nicht möglich war. Ich mache besonders darauf aufmerksam sich bei der Untersuchung des Schildpatts von der Aechtheit der Substanz zuvor zu überzeugen und ebenfalls kein Schildpatt zu gebrauchen, das schon zu Kunstprodukten verarbeitet gewesen *), da ächtes Schildpatt, um verarbeitet werden zu können, in warmem Wasser erweicht wird, wodurch ein Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff weggeht. Ebenso wie aus Horn, Fibrin, Albumin, Haaren u. s. w., entweicht nämlich aus Schildpatt beim Kochen mit Wasser Schwefelwasserstoff. Das zur Untersuchung gebrauchte Schildpatt wurde daher in kleine Stückchen zerschnitten, in kaltem Regenwasser einige Stunden eingeweicht, und darauf auf einem Porzellansiebe so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit helle durchlief; alsdann wurden sie noch einigemal mit destillirtem Wasser abgespült und bei einer Temperatur zwischen 50 — 60° C. getrocknet. Die getrockneten Stückchen wurden darauf zuerst mit Alkohol und dann mit Aether ausgezogen und die verschieden gefärbten Antheile aus Land- und Seeschildpatt, wie schon erwähnt, jeder für sich zur Unter-

*) Nachgemachtes Schildpatt aus Horn und dergl. wird zwar der Kenner leicht unterscheiden, allein schwerer ist es ein Gemenge von Horn und Schildpatt zu unterscheiden. Ein solches Gemenge wird zu vielen Kunstsachen verarbeitet, indem Abfälle von ächtem Schildpatt und Horn in kochendem Wasser erweicht und dann zwischen erwärmten Stahlcylindern zusammengepresst werden.

suchung bewahrt. — Alkohol und Aether lösen aus Schildpatt ähnliche fette Materien auf, die man auch in Horn findet und die ich, da sie als Beimengungen betrachtet werden müssen, nicht näher untersucht habe.

Aschenbestimmung.

Nach den Angaben von Hatchett enthält Schildpatt 0,1—0,6% Asche. Die genaue Bestimmung des Aschengehalts ist beschwerlich, weil man aus verschiedenen Theilen Schildpatt andre Aschenprocente erhält. Ob nun diese Verschiedenheit daher rührt, dass die in den Geweben eingeschlossenen mechanischen Bestandtheile durch Wasser aus den dicken Stücken weniger leicht zu entfernen sind, oder ob Schildpatt von verschiedenen Thieren wirklich verschiedene Quantitäten Asche enthält, kann ich nicht sagen; allein ich muss es einem dieser Umstände zuschreiben und keineswegs Versuchsfehlern, dass ich bei dem Verbrennen des Schildpatts verschiedene Quantitäten Asche erhielt; beim Verbrennen derselben Platten erhielt ich immer übereinstimmende Resultate.

Zur Aschenbestimmung wurde das auf obige Weise gereinigte Schildpatt gebraucht. Bei 100° getrocknet und über einer Berzelius'schen Lampe mit doppeltem Luftzug in einem Platintiegel verbrannt, gaben:

1) a. 1,301 weisses Landschildpatt . 0,003 Asche
   b. 3,322 „ „ „ . 0,009 „

Oder 100 Theile enthielten:

a. 0,23%
b. 0,27%

2) a. 1,069 schwarzes Landschildpatt 0,007 Asche
b. 5,599 „ „ „ 0,031 „

Dies macht in 100 Theilen:

a. 0,65%
b. 0,56%

3) a. 3,991 gefleckes Seeschildpatt . 0,014 Asche
b. 3,319 „ „ „ . 0,0115 „

In 100 Theilen:

a. 0,35%
b. 0,34%

Die geringe Quantität der in Schildpatt enthaltenen Asche erlaubte mir nicht dieselbe quantitativ zu untersuchen.

Die zu der qualitativen Untersuchung dienende Asche erhielt ich durch Verbrennen von etwa 100 Gramm des auf obige Weise gereinigten gefleckten, fast weissen Seeschildpatts.

Schildpatt verbrennt in einem Platinatiegel geglüht mit Flammen und Verbreitung des Geruches nach verbranntem Horn und hinterlässt eine sehr schwer verbrennbare Kohle, die erst bei lange fortgesetztem Glühen eine geringe Menge einer weissgelben Asche zurücklässt. Mit destillirtem Wasser behandelt löste sich ein Theil farblos auf. Die wässerige Lösung reagirte auf Lackmuspapier deutlich alkalisch. Der in Wasser unlösliche Rückstand löste sich in Salzsäure unter schwachem Aufbrausen, mit Zurücklassung einiger weisser Flocken und einiger wenigen schwarzen Körnchen; die sich in Königswasser vollständig lösten und wahrscheinlich aus Phosphoreisen bestanden haben, das durch die Kohle aus der in der Asche enthaltenen reducirten Phosphorsäure entstanden. Die Menge da-

von war so äusserst gering, dass kein weiterer Versuch damit angestellt werden konnte.

Die weissen Flocken waren in Kali löslich und wurden daraus durch verdünnte Säuren gefällt; mit Soda vor dem Löthrohre auf Kohle behandelt liessen sich dieselben zu einer hellen farblosen Perle zusammenschmelzen. Sie bestanden daher aus Kieselsäure.

Die wässerige alkalische Lösung genau mit Essigsäure neutralisirt gab weder mit Schwefelwasserstoff, noch Schwefelammonium eine Fällung; oxalsaures Ammoniak mit Salmiak brachte einen geringen Niederschlag hervor. In der von demselben abfiltrirten Lösung entstand durch phosphorsaures Natron ein beträchtlicher krystallinischer Niederschlag. In der ursprünglichen wässerigen Lösung gaben die gewöhnlichen Reactionen die geringe Menge einer Chlorverbindung, die bedeutendere eines schwefelsauren Salzes zu erkennen. Eine alkoholische Lösung gab mit Chlorplatin keine Fällung; ein Tropfen auf Platinadraht verdampft färbte die Flamme gelb. Die wässerige Lösung der Asche enthielt daher Kalk, Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia.

Die salzsaure gelbgefärbte Lösung wurde mit Ammoniak gefällt; die von dem gelatinösen, gelblich weissen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen von Kalk und Magnesia. In dem mit Ammoniak erhaltenem Niederschlag konnte ich eine geringe Menge Phosphorsäure nachweisen.

Die untersuchte Asche bestand demnach aus Chlornatrium, schwefelsaurer Magnesia, kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd und Kie-

selerde, Spuren von Iod waren nicht zu entdecken.

Die Asche des braunen oder schwarzen Schildpatts ist durchgehends dunkler gefärbt, als die des ganz hellgelben, auch ist die Quantität aus ersterem grösser als aus dem letzteren.

Leider hatte ich keinen Vorrath von Schildpatt mehr, um in beiden Sorten wenigstens den Eisengehalt quantitativ zu bestimmen. Um wenigstens annähernd den grössern Eisengehalt in braunem Schildpatt anzuzeigen, gebrauchte ich die bei obigen Aschenbestimmungen erhaltenen Aschen, nämlich erstens die von 3,322 weissem Landschildpatt erhaltenen 0,009 Asche und zweitens die von 5,599 schwarzem Landschildpatt erhaltenen 0,031 Asche; löste beide in wenig Salzsäure auf und wog zu beiden Lösungen eine dem angewandten Gewicht der Substanz entsprechende Quantität destillirtes Wasser, so dass also beide Lösungen gleich verdünnt waren und füllte 2 gleich grosse und gleich weite Gläser mit den beiden Lösungen. Während in der Aschenlösung des schwarzen Schildpatts durch Schwefelammonium sogleich dicke schwarze Flocken von Schwefeleisen entstanden, wurde die Lösung der Asche aus weissem Schildpatt nur dunkelgrün gefärbt und setzten sich erst am folgenden Tage einige sehr geringe Flocken von gebildetem Schwefeleisen ab. Da schwarzes Pigment Eisen enthält, so findet hiermit die mikroskopische Beobachtung Donders, dass in dunkel gefärbtem Schildpatt Pigmentzellen vorkommen, eine Bestätigung.

Elementaranalyse.

Die Schwefelbestimmung führte ich mit der nach S. 10. u. 11. gereinigten Substanz aus. Dass die im Schildpatt vorhandenen Sulphate darauf ohne Einfluss sind, überzeugte mich ein directer Versuch. 1,063 weisses Landschildpatt wurde mit verdünnter Salzsäure digerirt und der abfiltrirten Flüssigkeit Chlorbarium hinzugefügt Die erhaltene Menge $\dot{Ba}\ddot{S}$ betrug 0,002. Dieses giebt für 100 Theile 0,02$\frac{2}{3}$ S, eine Menge, welche bei der Schwefelbestimmung vernachlässigt werden darf.

1. Weisses Landschildpatt.

a. 1,132 Substanz mit Aetznatron und Salpeter unter Befolgung aller Vorsichtsmassregeln im Silbertiegel verbrannt, gaben 0,171 $\dot{Ba}\ddot{S}$,
oder in 100 Theilen = 2,08 S.

b. 0,974 Substanz auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,1465 $\dot{Ba}\ddot{S}$,
oder in 100 Theilen = 2,07 S.

c. 0,558 Substanz mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Baryt in einem Verbrennungsrohr verbrannt, gaben 0,086 $\dot{Ba}\ddot{S}$,
oder in 100 Theilen = 2,10 S.

2. Schwarzes Landschildpatt.

a. 0,886 Substanz mit Aetznatron oder Salpeter verbrannt, gaben 0,127 $\dot{Ba}\ddot{S}$,
oder in 100 Theilen = 1,98 S.

b. 0,941 auf dieselbe Weise verbrannt, gaben 0,131 $\dot{Ba}\ddot{S}$,
oder in 100 Theilen = 1,92 S.

3. Weisses Seeschildpatt.

a. 1,208 Substanz mit Aetznatron und Salpeter verbrannt, gaben 0,293 $\dot{Ba}\ddot{S}$,
oder in 100 Theilen = 3,34 S.

b. 1,033 auf dieselbe Weise verbrannt, gaben 0,239 $\dot{Ba}\ddot{S}$,
oder in 100 Theilen = 3,20 S.

Es ist auffallend, dass das Seeschildpatt so viel mehr Schwefel enthält als das Landschildpatt.

Auch in dem Schwefelgehalte verschiedener Haare hat v. Laer bedeutende Unterschiede gefunden. Die grösste Differenz liegt nach ihm zwischen 4,63% und 5,44%.

Um auf in organischer Verbindung vorkommenden Phosphor zu prüfen, verbrannte ich 2—3 Gramm Landschildpatt mit Natron und Salpeter; die geschmolzene Masse wurde in Wasser gelöst und der Lösung, nachdem alle Schwefelsäure abgeschieden war, Ammoniak und schwefelsaure Magnesia hinzugesetzt. Auch nach längerem Stehen entstand kein Niederschlag, wodurch die Abwesenheit des Phosphors erwiesen ist.

Eben so wenig fand ich darin Iod. 3 Gramm Seeschildpatt wurden mit einem Ueberschuss von Aetzkali verbrannt, die rückständige Masse mit Alkohol ausgekocht; die alkoholische Lösung verdampft und das hierbei übrigbleibende Salz in wenig Wasser gelöst. Ein Theil der wässerigen Lösung wurde genau neutralisirt und mit ein Paar Tropfen Chlorpalladium versetzt — es entstand kein Niederschlag, daher kein Iod vorhanden. Ein anderer Theil der Lösung wurde mit etwas Stärkekleister ver-

mischt und dann tropfenweise Chlorwasser zugesetzt — die Flüssigkeit färbte sich nicht blau. —

Ehe ich die Resultate, die ich bei der Elementaranalyse des mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogenen Schildpatt erhalten, mittheile, will ich zuvörderst die Methode der Stickstoffbestimmung, deren ich mich hier sowohl als auch in der ganzen folgenden Untersuchung bedient, kurz beschreiben, da diese vom Prof. Mulder verbesserte Methode in Deutschland weniger bekannt ist und sehr genaue Resultate liefert.

Den Apparat, den Mulder zu seinen Stickstoffbestimmungen gebraucht, findet man ausführlich beschrieben in dem Natuur en Scheikundig Archief van Mulder en Wenkebach, Jahrgang 1836. pag. 79.; zugleich findet man an diesem Orte eine grosse Menge Beispiele, die zeigen, dass man bei Befolgung der von Mulder angegebenen Vorsichtsmassregeln genaue Resultate erhält. Später hat Mulder empfohlen, den Apparat vor der Verbrennung mit Stickstoff zu füllen, um dadurch die Oxydation des metallischen Kupfers zu verhindern und damit einen Fehler, der aus der Gasverminderung entsteht, zu vermeiden *). Indem ich auf diese Abhandlungen verwëise, will ich nur kurz den Apparat, wie ihn Mulder gegenwärtig gebraucht, und die Ausführung der Analyse beschreiben, dabei auf einige Vorsichtsmassregeln hinweisen, die man beobachten muss, um gute Resultate zu erhalten.

*) Mulder. Sur la manière de déterminer le Nitrogène dans les analyses organiques (Bulletin des sciences Physiques et Naturelles de Niêrlande), Année 1838. pag. 79.

Die Verbrennungsröhre liegt in einem gewöhnlichen zu Elementaranalysen bestimmten Verbrennungsofen. Sie ist ungefähr 2 Fuss lang und etwas weniger weit als die zu Kohlenstoffbestimmungen gebrauchten Verbrennungsröhren. Das etwa 3 Zoll weit aus dem Ofen hervorragende Ende derselben verbindet man vermittelst eines Kautschukröhrchens mit einer andern gebogenen Glasröhre, die mit höchst conc. Kalilauge ungefähr bis zu ½ angefüllt wird. Diese Röhre ist ½ Fuss lang, die beiden Enden derselben sind nach oben gebogen und die Oeffnung des mit der Verbrennungsröhre verbundenen Endes ist so weit als diese letztere selbst. Das andere Ende dieser Röhre ist mit einer dünnen, zuerst rechtwinklig, dann Uförmig gebogenen Glasröhre verbunden, die das bei der Verbrennung entstehende Gas unter die graduirte, in einem Gefäss mit Quecksilber stehende Glasglocke leitet.

Wird die Verbrennung in diesem mit atmosphärischer Luft gefüllten Apparate ausgeführt, so wird ein Theil des in der Verbrennungsröhre enthaltenen metallischen Kupfers von dem Sauerstoff der Luft oxydirt und man erhält dadurch einen wiewohl geringen, doch merklichen Verlust an Gas, wie Mulder, der hierüber ausführliche Versuche in genannter Abhandlung in dem Bülletin mitgetheilt, gezeigt hat. Um diesen Uebelstand zu entfernen, hat Mulder deshalb angegeben, den Apparat vor der Verbrennung mit Stickstoff zu füllen.

Die Austreibung der atmosphärischen Luft aus dem Apparat und die Füllung desselben mit Stickstoff gelingt sehr leicht auf folgende Weise:

Das eine Ende der Verbrennungsröhre wird von

der Lampe zu einer feinen Spitze ausgezogen und dann mit der mit Kupferoxyd gemischten Substanz gefüllt. Man schüttet erst einen Zoll weit grobes Kupferoxyd in die Röhre, setzt darauf einen lockeren Pfropf von ausgeglühtem Asbest, wieder etwas grobes Kupferoxyd, dann die mit feinem Kupferoxyd und Bleioxyd gemischte Substanz, darauf eine lange Schicht Kupferoxyd und endlich metallisches Kupfer. Der aus dem Verbrennungsofen hervorragende Theil der Verbrennungsröhre wird nicht angefüllt. Die Verbrennungsröhre wird leise aufgeklopft, damit über dem Kupferoxyd ein freier Raum bleibe, wodurch die Austreibung der Luft durch Stickgas erleichtert wird. Das Kupferoxyd muss den Tag zuvor ausgeglüht sein, damit es mit Wasserdämpfen gesättigt in die Verbrennungsröhre komme. Nachdem man die Verbrennungsröhre mit dem Apparat luftdicht verbunden und man sich überzeugt hat, dass alle Theile des Apparates luftdicht schliessen, bricht man die feine Spitze der Verbrennungsröhre ab, bringt unter die graduirte Glasglocke eine Uförmig gebogene, über die Oberfläche des Quecksilbers hervorragende Glasröhre, die mit einer mit einem Hahn versehenen, mit Stickstoff angefüllten Blase verbunden ist, und setzt alsdann die getheilte Glocke so niedrig als möglich.

Indem man die Blase leicht zwischen der Brust und dem einen Arm zusammendrückt und vorher den Hahn geöffnet hat, wird das Quecksilber in der Glasglocke nach unten gedrückt. Man lässt nun mit der andern Hand die Glasglocke beinahe ganz aus dem Quecksilber heraufsteigen, während man die mit Stickstoff gefüllte Blase gleichmässig zusammendrückt,

damit sich die atmosphärische Luft des Apparates nicht mit dem in der Blase enthaltenen Stickstoffe vermische. Der Hahn wird nun geschlossen und die in dem Apparate enthaltene Luft durch die offene Spitze ausgetrieben, indem man die Glasglocke langsam niederdrückt. Dieselbe Operation wird 10—12 Mal wiederholt und dann die Spitze der Verbrennungsröhre mit dem Löthrohre zugeschmolzen. Die Glasröhre, welche zur Einfüllung des Stickstoffs gedient, wird unter das Quecksilber gezogen und mit einer Schnur unter dem Spiegel des Quecksilbers gehalten.

Nachdem man sich abermals überzeugt hat, dass der Apparat vollkommen dicht ist, lässt man Alles noch 4—6 Stunden in Ruhe stehen, damit die Temperatur in allen Theilen des Apparats sich vollkommen ausgleichen kann. Unmittelbar vor der Verbrennung wird die in der Glasglocke enthaltene Gasmenge, die Temperatur und der Barometerstand genau bemerkt und dann zur Verbrennung geschritten.

Man erhitzt einen kleinen Theil der Verbrennungsröhre bis zu dunklem Rothglühen und setzt die Unterlage, auf der die horizontal liegende, gebogene Glasröhre, die die zur Aufnahme der Kohlensäure bestimmte concentrirte Kalilösung enthält, etwas tiefer; die nun frei schwebende Glasröhre biegt durch ihr Gewicht die Verbrennungsröhre ein wenig, wodurch das Zurückfliessen des bei der Verbrennung gebildeten Wassers verhindert und die in derselben enthaltene Luft durch die Kalilauge abgeschlossen wird und es möglich ist, an dem Durchgehen der Gasblasen durch die Kalilauge den Gang der Analyse zu beobachten. Das metallische Kupfer wird während der Verbrennung

so heiss als möglich gehalten und die Substanz sehr langsam verbrannt. Nachdem die Verbrennung abgelaufen, setzt man die die Kalilauge enthaltende, während der Verbrennung etwas geneigt liegende Glasröhre wieder horizontal, damit die Kalilauge nicht in die Verbrennungsröhre zurückfliesse, und schiebt dann unter die Glasglocke vermittelst eines Drahtes, der an dem einen Ende ringförmig umgebogen ist, ein an einem Bindfaden befestigtes Stückchen Kalihydrat, um die etwa in die Glocke mit übergegangene Kohlensäure und die Wasserdämpfe zu entfernen. Der Verbrennungsofen wird nach der Verbrennung mit einem blechernen Deckel bedeckt, um das Springen der Verbrennungsröhre durch zu schnelle Abkühlung zu verhindern. Beim Erkalten des Apparates steigt das Quecksilber in der Glocke, und hat man dieselbe von Zeit zu Zeit etwas niedriger zu stellen, damit das Quecksilber nicht in die gebogene Glasröhre, welche das Gas unter die Glocke geführt, fliesse. Man lässt den Apparat vor dem Ablesen so lange stehen, bis das Volum in der Glocke sich nicht mehr vermindert, was gewöhnlich nach 12 Stunden der Fall ist, zieht dann das Kali unter den Quecksilberspiegel und liest ab. Während der Verbrennung sehe man darauf, dass das Quecksilber in der Glasglocke immer ziemlich mit dem äussern Quecksilberspiegel in gleichem Niveau bleibe, und stelle desbalb, in dem Masse, wie die Gasquantität in der Glocke sich vermehrt, dieselbe etwas höher. Das Quecksilber in der Glocke darf immer ein wenig höher stehen als ausserhalb, da man bei dem Verband mit Kautschukröhren und dem geringen Druck nicht zu befürchten braucht, dass die Verbrennungsröhre ihr

Volum verändere. Dagegen würde man leicht einen Fehler machen, wenn das Quecksilber in der Glocke allzuweit niedergedrückt worden wäre.

Folgende Versuche werden am besten zeigen, dass man nach dieser Methode bei Berücksichtigung aller Vorsichtsmassregeln sehr genaue Resultate erhält.

0,765 aus Alkohol krystallisirter Zucker wurde nach dieser Methode verbrannt.

Die graduirte Glocke enthielt vor der Verbrennung 114 CC Stickstoff bei 10,3° und 754 m. m. Barom.

Nach der Verbrennung betrug das Gasvolum in der Glocke:

113 CC bei 8° und 753,5 m. m. Barom.

Auf 0° und Normaldruck reducirt beträgt das Gasvolum vor dem Versuch 109 CC.

Das Gasvolum nach der Verbrennung 108,8 CC; der Verlust an Gas beträgt daher nur 0,2 CC.

Von 0,389 Harnsäure erhielt ich:

104 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 11° und 754 m. m. Barom.

209 „ „ nach „ „ bei 9° und 758 m. m. Barom.

Dies giebt in 100 Theilen 33,307 N.

Der berechnete Stickstoffgehalt der Harnsäure ist 33,46%.

Bei einer Stickstoffbestimmung von Legumin aus Mandeln nach Mulder's Methode, erhielt mein Freund Prof. Norton aus New-Heaven in Nordamerika von 0,42005 Substanz

122,5 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 11° und 744,5 Bar.

184,5 CC Stickstoff nach dem Versuch bei 9° und 744,8 Bar.

100 Theile enthalten hiernach 17,36 N.

Der procentische Stickstoffgehalt derselben Substanz nach der Dumas'schen Methode bestimmt, betrug nach Norton

bei dem ersten Versuch . . 17,26
bei dem zweiten Versuch . 17,32

Ich führe diese letzteren Bestimmungen hier nur an, um einerseits damit die Uebereinstimmung der nach der Mulder'schen Methode erhaltenen Resultate mit den bei andern Methoden erhaltenen anzudeuten, andererseits aber auch, um damit die Behauptung, dass man nach der Methode von Dumas stets zuviel Stickstoff erhalten müsse, zu widerlegen. Der Ueberschuss, den man bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas Methode erhalte, soll davon herrühren, dass die in dem Kupferoxyd condensirte atmosphärische Luft von der Kohlensäure nicht vollständig ausgetrieben werden könne. Prof. Norton hat jedoch kürzlich gezeigt, dass wenn man das Kupferoxyd unmittelbar vor dem Einfüllen ausglüht und ungefähr 20 Minuten lang Kohlensäure, aus doppelt kohlensaurem Natron entwickelt, durch die Röhre streichen lässt, darauf die allein mit Kupfer und Kupferoxyd gefüllte Röhre bis zum hellen Rothglühen erhitzt und nochmals eine Zeit lang Kohlensäure durch die Verbrennungsröhre leitet, kaum $\frac{1}{10}$ CC Gas in der Glasglocke übrig bleibt, das von Kalilauge nicht absorbirt wird.

Die Methode von Dumas ist daher ihrer Einfachheit und Genauigkeit halber sehr zu empfehlen.

Der Ueberschuss an Gas scheint mir in den mei-

sten Fällen darin seine Ursache zu haben, dass die Verbrennung zu schnell geleitet worden, wodurch man leicht mit dem Stickstoff ein wenig Kohlenwasserstoff vermischt in die Glocke erhält. —

Die Kohlenstoffbestimmungen wurden alle, wo dies nicht besonders angegeben ist, mit Kupferoxyd, dem Bleioxyd beigemischt ist, ausgeführt. Nach der Verbrennung wurde ein Strom Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali, das in dem Ende der Verbrennungsröhre liegt, entwickelt und damit jede Spur etwa zurückgebliebener Kohle völlig verbrannt und die Verbrennungsröhre sowohl als die Chlorcalciumröhre ausgespült. —

Folgendes sind die Resultate, die ich bei der Elementaranalyse des mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogenen Schildpatt erhalten:

1) 0,340 aschefreies weisses Landschildpatt bei 120° getrocknet, gab 0,674 CO^2 und 0,197 H^2O.
2) 0,4005 weisses Landschildpatt, aschefrei, gab 0,791 CO^2 und 0,232 H^2O.
3) 0,508 braunes Landschildpatt bei 120° getrocknet, gab 1,002 CO^2 und 0,296 H^2O.
4) 0,566 bei 120° getrocknetes braunes Landschildpatt gab 1,112 CO^2 und 0,330 H^2O.
5) 0,438 weisses Seeschildpatt bei 120° getrocknet, gab 0,869 CO^2 und 0,253 H^2O.
6) 0,517 weisses Landschildpatt gab
   101,5 CC Stickstoff vor der Verbrennung bei 9° und 764,2 m. m.
   162,5 „ „ nach „ „ bei 9° und 762,5 m. m.
7) 0,5436 weisses Seeschildpatt bei 120° getrocknet, gab:

107,5 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 5,5° u. 764,4 mm.
170,5 „ „ nach „ „ „ 3° u. 764 „

Nach diesen Resultaten erhalten wir als procentische Zusammensetzung der aschefreien Substanz:

	Weisses Landschildpatt.		Braunes Landsch.		Weisses Seesch.
	I.	II.	I.	II.	
C.	54,80*)	54,61	54,52	54,74	54,86
	54,11	53,92	33,84	54,06	54,17
H.	6,43	6,42	6,46	6,47	6,41
N.	14,84	14,84	14,84	14,84	14,75
O.	22,54	22,75	22,88	22,71	21,47
S.	2,08	2,07	1,98	1,92	3,20
	100,00	100,00	100,00	100,00	0

Man sieht hieraus, dass die procentische Zusammensetzung des Schildpatts von den andern Horngeweben bedeutend abweicht; zur Vergleichung führe ich hier die Resultate der Elementaranalyse an, welche v. Laer**) von Haaren, v. Kerkhoff***) von Fischbein und Tilanus****) von Horn erhielten.

	Haare. (C = 76,437)	Fischbein.	Horn.
C.	50,65	51,86	51,03
H.	6,36	6,87	6,80
N.	17,14	15,70	16,24
O.	20,85	21,97	22,51
S.	5,00	3,60	3,42
	100,00	100,00	100,00.

*) Zur Vergleichung mit früheren Resultaten habe ich den Kohlenstoffgehalt auch nach dem alten Atomgewicht berechnet; die obere Zahl giebt ihn nach 76,437, die untere nach 75,12 an.

**) Scheik. Onderz. Deel I. pag. 179.

***) Daselbst. Deel II. pag. 385.

****) Das. Deel III.

Behandlung mit Kali.

I. Landschildpatt. In Stücke zerschnittenes Schildpatt mit einer Kalilauge à $\frac{1}{100}$ übergossen und bis etwa 70 – 80° C erwärmt, schwillt stark auf und wird zum Theil gelöst. Gebraucht man concentrirtere Kalilauge, z. B. à $\frac{1}{50}$, so geht die Lösung schneller von Statten, allein es findet dann auch eine reichlichere Ammoniakentwickelung Statt, aus welchem Grunde ich die Lösung des Schildpatts meistens mit einer Lauge à $\frac{1}{100}$ bewerkstelligt habe. Durch wiederholtes Behandeln mit Kalilauge in der Wärme löst sich der grösste Theil auf, die zurückbleibenden Häutchen behalten die Form der angewandten Stückchen und widerstehen äusserst lange der Einwirkung des Kali. Schildpatt unterscheidet sich durch dieses Verhalten wesentlich von Horn, indem dieses viel leichter in Kali gelöst wird und die Menge der zurückbleibenden Häutchen viel geringer ist. Die vom Schildpatt bei der Behandlung mit Kali zurückbleibenden Häutchen digerirte ich abwechselnd mit concentrirter und verdünnter Kalilauge bei 60 – 80° C; erst nach vierwöchentlicher Einwirkung waren die unaufgelösten Stückchen bis auf einige wenige Häutchen verschwunden. Verdünnte Kalilauge wirkt schneller als concentrirte. Die ersten alkalischen Auszüge aus braunem Schildpatt sind viel weniger dunkel gefärbt als die späteren, es scheint also der darin enthaltene Farbstoff nur schwer in Kali löslich zu sein.

Die kalische Schildpattlösung mit Essigsäure versetzt gibt unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwi-

ckelung einen weissgelben, stark an den Wänden des Glases haftenden Niederschlag.

Bei der Darstellung des Niederschlags verfuhr ich auf folgende, von Mulder zur Darstellung des Proteins genau beschriebene Weise.

Mit kaltem und heissem Wasser ausgezogenes braunes Landschildpatt wurde mit einer Kalilauge à $\frac{1}{100}$ übergossen, in einem Wasserbade bis 80—86° eine Stunde lang erwärmt, in dem Wasserbade erkalten lassen und die Lösung von dem zurückgebliebenen sehr stark angeschwollenen Schildpattstückchen abfiltrirt. Die Lösung wurde in einer flachen Abdampfschale, während einiger Wochen, unter öfterem Umrühren der Luft ausgesetzt. Die durch das gebildete Schwefelkalium dunkelrothbraungefärbte Lösung wurde bei dem Stehen an der Luft durch die Oxydation des Schwefelkaliums viel heller. Während sie vor dem Stehen an der Luft mit Essigsäure reichliche Schwefelwasserstoffentwickelung zeigt, gibt sie jetzt beim Zusatz von Essigsäure keine Spur dieses Gases; wurde indess der erhaltene Niederschlag auf Silberblech mit concentrirter Kalilauge erwärmt, so zeigte sich sogleich ein dunkelbrauner Fleck von gebildetem Schwefelsilber; die Substanz war also noch nicht vollständig entschwefelt. Der mit Essigsäure erhaltene Niederschlag wurde daher noch einmal mit einer Lauge à $\frac{4}{100}$ übergossen und auf die angegebene Weise noch einmal behandelt. In der filtrirten Lösung erzeugte verdünnte Essigsäure, noch ehe die Flüssigkeit vollständig neutral war, einen flockigen, bald körnig werdenden, an den Wänden des Glases klebenden, grauweissen Niederschlag. Die Menge des bei der ersten Be-

handlung mit Kali durch Essigsäure erhaltenen Niederschlags verminderte sich bei dieser zweiten Behandlung mit Kali ansehnlich; es war also durch diese 2te Behandlung ein Theil zersetzt und in auflösliche Verbindungen übergeführt worden. Die von dem Niederschlage mit Essigsäure erhaltene Flüssigkeit der ersten Behandlung mit Kali wurde von einem Ueberschuss von Essigsäure nicht getrübt, die der zweiten Behandlung ein wenig. Diese Verschiedenheit rührt daher, wie ich weiter unten zeigen werde, dass die zweite Lösung weit concentrirter als die erste war; verdünnt man sie mit Wasser, so entsteht auch hier keine Trübung.

Der mit verdünnter Essigsäure erhaltene Niederschlag, der nun auf Silberblech sowohl, als mit essigsaurem Bleioxyd keine Schwefelreaction mehr zeigte, wurde noch feucht mit Alkohol übergossen; hierdurch wurde er in einen schweren, körnigen, braunen und einen leichteren, flockigen, weissen Körper geschieden. Bei gelindem Erwärmen lösten sich die weissen Flocken in dem Alkohol auf. Beim Erkalten setzten sie sich daraus wieder ab. Erwärmt man den Alkohol damit bis zum Kochen, so scheiden sich beim Erkalten keine weisse Flocken ab, sondern eine gelblichweisse, harzartige Masse, während ein Theil im Alkohol gelöst bleibt und durch Wasser weiss gefällt wird. Der in Alkohol ungelöste braune Körper wurde beim Erwärmen bis zum Kochen dunkelbraun, halbflüssig und klebte fest an den Wänden des Gefässes. Der Alkohol färbte sich gelb und trübte sich beim Erkalten. Die braune Masse wurde 6 — 8 Mal mit Alkohol ausgekocht, dann fein zerrieben und mit Ae-

ther ausgezogen. Zerrieben und getrocknet stellt sie ein hellbraunes Pulver dar, das von Wasser nicht benetzt, von Alkohol aber klebrig wurde. In kochendem Wasser löste es sich nicht auf, sondern schmolz darin zu einer braunen, harzartigen Masse, die sich fest an die Wände des Glases ansetzte. In Essigsäure dagegen löste es sich völlständig auf und wurde daraus durch Alkalien wieder gefällt. Die essigsaure Lösung zeigt mit Kaliumeisencyanür und Metallsalzen alle Reactionen des Proteins; auch gegen Säuren verhält es sich genau wie dieses. Die schwefelsaure oder salzsaure Lösung färbt sich an der Luft violett.

Die Analyse dieses bei 120° getrockneten Stoffes gab folgende Resultate:

0,370 gab 0,0025 Asche.

1) 0,3353 aschefreie Substanz gab 0,6965 CO^2 und 0,2015 H^2O.

2) 0,3445 aschefreie Substanz gab 0,712 CO^2 und 0,2005 H^2O.

Dies gibt in 100 Theilen:

	I.		II.	
	(C = 76,437)	(C = 75,12)		
C.	57,51	56,78	57,21	56,49
H.		6,68		6,45

Den Stickstoff habe ich nicht bestimmt, weil diese Substanz alle Eigenschaften des Proteins zeigte; da aber bei der Elementaranalyse zu viel Kohlenstoff und zu wenig Wasserstoff erhalten wurde, vermuthete ich, dass das Protein in diesem Niederschlage mit sehr viel Pigment verunreinigt sei, wodurch möglicherweise der Kohlenstoff zu hoch und der Wasserstoff zu niedrig

ausgefallen sein konnte. Ich versuchte deshalb den braunen Stoff mit verschiedenen Lösungsmitteln zu entfernen. Schwefelkohlenstoff, Steinöl, Terpenthinöl und fette Oele nehmen nichts von der Substanz auf, eben so wenig eine Lösung von essigsaurem Kali, essigs. Ammoniak oder Schwefelsäure und Alkohol oder Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt worden.

Durch Kochen des Schildpatts mit Essigsäure erhielt ich ein rein weisses Präparat, worüber weiter unten das Nähere. In der Hoffnung, dass der braune Stoff bei dem Auflösen in Essigsäure zurückbleiben würde, löste ich die Substanz in conc. Essigsäure auf; es blieb nichts zurück und ich erhielt aus der dunkelbraunen Lösung beim Neutralisiren mit Ammoniak wieder den unveränderten Stoff.

Alle diese Versuche gaben demnach ein negatives Resultat, weshalb ich einen kleinen Rest des hellgelben Landschildpatts auf obige Weise mit Kalilauge à $\frac{1}{100}$ behandelte, indem ich erwartete, eine ungefärbte Substanz daraus zu erhalten. Der mit Essigsäure aus der kalischen Lösung genau auf die so eben beschriebene Weise erhaltene Niederschlag stellte nach der Behandlung mit Alkohol ein wenig lichteres Pulver dar, als das aus braunem Schildpatt erhaltene. Die Menge desselben war jedoch so gering, dass mir nach den damit angestellten Reactionen, die dieselben waren als die so eben erwähnten der aus braunem Schildpatt erhaltenen Substanz, keine hinreichende Menge übrig blieb, um damit Elementaranalysen zu machen.

II. Seeschildpatt verhält sich zu Kali wie Landschildpatt. Die zurückbleibenden Häutchen wi-

derstehen den kräftigsten Agentien sehr lange; conc. Schwefelsäure löste sie in gewöhnlicher Temperatur nach 24 Stunden noch nicht auf; beim Erwärmen jedoch wurden sie gelöst, wobei sich die Schwefelsäure braun färbte.

Eine grössere Quantität in kleine Stücke zerschnittenes gelbes Seeschildpatt wurde mit einer Lauge à $\frac{1}{10}$ übergossen, im Wasserbade bis zu 90° erwärmt und ferner auf die angegebene Weise weiter behandelt. Verdünnte Essigsäure bewirkte in der Kalilösung einen graulichweissen Niederschlag; in der davon abfiltrirten Flüssigkeit gab ein Ueberschuss von Essigsäure keinen weiteren Niederschlag. Ein Theil des Niederschlags wurde wieder in Kali gelöst und in die kalische Lösung Kohlensäure geleitet, wodurch unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung der organische Stoff gefällt wurde. Der hierdurch erhaltene ausgewaschene Niederschlag, mit concentrirter Kalilauge auf Silberblech erwärmt, verursachte nach einiger Zeit einen geringen braunen Fleck; der ganze mit Essigsäure erhaltene Niederschlag wurde deshalb nochmals mit einer Lauge à $\frac{1}{50}$ bis 90° erwärmt, 3 Stunden auf dieser Temperatur erhalten und nach 24 Stunden filtrirt. Der jetzt mit Essigsäure erhaltene Niederschlag war weit geringer als der ursprünglich angewandte; durch die Behandlung mit Kali musste deshalb ein grosser Theil zersetzt und in lösliche Verbindungen verwandelt worden sein, wovon ich mich bei dem Abdampfen der von dem Niederschlag abfiltrirten, gelbgefärbten Lösung auch überzeugte. Bei einer gewissen Concentration wird dieselbe wieder von Essigsäure gefällt; es scheidet sich daraus, wenn die Flüssigkeit

bis auf den 3ten Theil abgedampft wird, eine harzartige Masse ab, worüber weiter unten das Nähere.

Nachdem der mit verdünnter Essigsäure erhaltene Niederschlag zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser, wobei er sich jedoch ein wenig auflöste, ausgewaschen worden, wurde er mit Alkohol behandelt, welcher sich dazu ebenso, wie zu der aus Landschildpatt erhaltenen Substanz verhält. Der in Alkohol gelöste Körper wird weiter unten genauer beschrieben werden. Nach dem Ausziehen mit Alkohol und Aether stellt diese Substanz eine braune Masse dar, die sich leicht zu einem hellbraunen Pulver zerreiben lässt, das alle Eigenschaften des Proteins besitzt.

Obgleich nun diese Substanz auf Silberblech sowohl als mit essigsaurem Blei keinen Schwefel mehr zu erkennen gibt, so erhält man doch beim Verbrennen mit Kali und Salpeter eine wägbare Menge ($1{,}10\frac{a}{5}$) schwefelsauren Baryts. Wie nun dieser Schwefel in der organischen Substanz enthalten ist, lässt sich für jetzt nicht entscheiden; es verdient aber besondere Beachtung, dass man durch mehrmalige Behandlung des Schildpatts mit verdünnter Kalilauge und Aussetzen der Lösung an die atmosphärische Luft einen Körper erhält, in welchem wir einen Schwefelgehalt nicht eher nachweisen können, als bis die organische Substanz durch Verbrennen zerstört ist. Ist dieser Schwefel als eine Sauerstoffsäure dieses Elements mit der organischen Substanz verbunden? „Ist die Quantität desselben unter allen Umständen gleich? Kann er auf irgend eine Weise von dem organischen Stoffe getrennt werden? Oder ist er in der organischen Substanz in wirklicher organischer Verbindung, etwa wie das Ei-

sen im Haematin, enthalten?“ Dies sind Fragen, die ein sorgfältiges Studium erfordern und deren Lösung wir von der Zukunft und der Beharrlichkeit der Forscher erwarten dürfen.

Ich habe die Quantität des Schwefels dieser Substanz auf die oben angegebene Weise bestimmt:

0,891 Substanz bei 120° getrocknet, gab 0,071 $\dot{Ba}\ddot{S}$ oder 1,09% S.

1) 0,502 bei 120° getrocknet und mit Kupferoxyd und Bleioxyd verbrannt, gaben 1,044 CO^2 und 0,287 H^2O.

2) Das bei der ersten Behandlung mit Kali zurückgebliebene Schildpatt wurde nochmals mit einer Kalilauge à $\frac{1}{100}$ behandelt. Es wurde dabei ganz auf die obige Weise verfahren und ein Körper erhalten, der vollkommen dieselben physischen und chemischen Eigenschaften zeigte als der mit Essigsäure aus der ersten Kalilösung erhaltene.

0,774 bei 120° getrocknet, gaben 0,062 $\dot{Ba}\ddot{S}$, oder in 100 Theilen = 1,10% S.

0,529 gaben bei 120° getrocknet:

105 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 9° u. 762,6 mm. Bar.
160 „ „ nach „ „ „ 6° „ 762,5 „ „

0,5145 bei 120° getrocknet, gaben 1,073 CO^2 und 0,295 H^2O.

Die procentische Zusammensetzung ist hiernach:

	I.		II.	
C.	57,48	56,76	57,65	56,92
H.		6,34		6,36
N.		12,94		13,13
O.		22,87		22,49
S.		1,09		1,10
		100,00		100,00

Eine andere Portion gefleckte Seeschildpatt wurde mit einer Kalilauge à $\frac{1}{10}$ bis zu 36° erwärmt und während 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Die Lösung wurde nach dem Erkalten von dem ungelösten Schildpatt, das nicht so stark aufgequollen war als das bei höherer Temperatur mit Kalilauge behandelte, abfiltrirt und eine Zeit lang in einer flachen Schale der Luft ausgesetzt, bis die rothbraune Farbe der Lösung verschwunden und dieselbe klarer geworden war, und beim Zusatz von Essigsäure keinen Schwefelwasserstoff mehr entwickelte, alsdann filtrirt und mit verdünnter Essigsäure neutralisirt. Der hierbei erhaltene, voluminöse, bald körnig gewordene und an den Wänden des Glases klebende Niederschlag wurde in Essigsäure gelöst, die vollkommen klare Lösung zum Ueberflusse filtrirt und mit Kali gefällt. Das Präcipitat gab, mit concentrirter Kalilauge auf Silberblech erwärmt, einen deutlichen Fleck von gebildetem Schwefelsilber.

Die Substanz war demnach durch die Kalilauge à $\frac{1}{10}$ bei niedriger Temperatur nicht vollständig entschwefelt. Der mit Essigsäure erhaltene Niederschlag wurde deshalb noch einmal in einer Kalilauge à $\frac{1}{100}$ aufgelöst, die Lösung bis 90° erwärmt, auf dieser Temperatur 2 Stunden lang erhalten und ferner ganz so wie die früheren Substanzen weiter behandelt.

Der mit Essigsäure erhaltene Niederschlag war vor dem Auskochen mit Alkohol grauweiss, nach der Behandlung mit Alkohol, der eine geringe Menge daraus löste, hellbraun. Beim Auswaschen mit Wasser löste er sich ein wenig in dem Waschwasser auf. Er zeigte jetzt keine Schwefelreaction mehr, im Uebrigen

aber alle Eigenschaften der obigen analysirten Niederschläge; nur war er in kohlensaurem Ammoniak beinahe vollständig löslich, während die obigen Niederschläge nur zum Theil darin gelöst wurden. Die Menge desselben hatte sich bei dem zweiten Auflösen in Kali beträchtlich vermindert.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

0,542 Substanz bei 120° getrocknet 1,130 CO^2 und 0,310 H^2O.

0,455 bei 120° getrocknet, gaben

99 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 11° u. 764 mm. Bar.

144 „ „ nach „ „ „ 6°,5 „ 765 „ „

Dies gibt in 100 Theilen:

C.	57,62 . . .	56,90
H.		6,34
N.		12,76
O. S.		24,00
		100,00

Wird Schildpatt mit einer Kalilauge à $\frac{1}{15}$ längere Zeit bis 90° erwärmt, so entweicht sehr viel Ammoniak und man erhält mit Essigsäure nur einen sehr geringen Niederschlag. Dieser Niederschlag ist in kohlensaurem Ammoniak vollständig löslich. Die obigen Niederschläge waren in kohlensaurem Ammoniak nur zum Theil löslich; es war daher nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob der in kohlensaurem Ammoniak lösliche Körper dieselbe Zusammensetzung zeige, wie der ungelöste. Auf die mehrfach erwähnte Weise bereitete ich aus geflecktem Seeschildpatt eine Quantität Substanz und übergoss dieselbe mit einer wässerigen Auflösung von kohlensaurem Ammoniak,

und erwärmte die Flüssigkeit gelinde. Ein Theil löste sich in dem kohlensauren Ammoniak zu einer rothbraunen Flüssigkeit, während der, welcher ungelöst blieb, weich wurde und eine dunkel schwarzbraune Masse darstellte. Letztere wurde mit kohlensaurem Ammoniak wiederholt behandelt, bis die davon abgegossene Flüssigkeit vollkommen ungefärbt erschien. Die rückständige schwarzbraune Masse gelinde erwärmt, wurde weich wie ein Harz, liess sich in lange Fäden ausziehen und verhielt sich zu der wässerigen kohlensauren Ammoniaklösung wie Harz zu Wasser. Beim Auskochen mit Wasser löste sich jedoch ein Theil daraus auf; die heisse Lösung wurde beim Erkalten opalisirend und daraus durch Essigsäure grauweisse Flocken gefällt. Sie wurde zuerst mit Alkohol ausgekocht, der eine geringe Menge davon aufnahm und sich gelb färbte, und dann mit Aether ausgezogen.

Bei 130° getrocknet und verbrannt, wurde erhalten von:

1) 0,375 Substanz 0,782 CO^2 und 0,215 H^2O.
2) 0,413 „ gaben 0,862 CO^2 und 0,232 H^2O.

0,429 bei 130° getrocknet, gaben:

102 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 12° u. 761 mm. Bar.
145,5 „ „ nach „ „ „ 7° „ 760 „ „

100 Theile enthalten darnach:

	I.		II.	
C.	57,65	56,93	57,71	56,98
H.		6,36		6,23
N.		13.11		13,11
O. S.		23,60		23,68
		100,00		100,00

Der in kohlensaurem Ammoniak lösliche Körper wurde mit Essigsäure gefällt, mit Wasser gut ausgewaschen und mit Alkohol und Aether ausgezogen. Bei 130° getrocknet der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

0,419 Substanz 0,858 CO^2 und 0,238 H^2O.

0,463 Substanz gaben:

113,5 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 12° und 758,75 mm. Bar.

162 „ „ nach „ „ bei 8,5° und 757,5 mm. Bar.

In 100 Theilen:

C.	56,60 . .	55,89
H.		6,30
N.		13,11
O. S.		24,70
		100,00

Beide Substanzen, die in kohlensaurem Ammoniak lösliche sowohl, als die darin unlösliche, gaben auf einem Silberblech einen geringen Schwefelgehalt zu erkennen. Im Uebrigen verhielten sie sich beide zu Kaliumeisencyanür, Metallsalzen, Galläpfelauszug, Salpetersäure etc. etc. wie die obigen Niederschläge. —

Um die Natur des in Alkohol löslichen Körpers (pag. 28) kennen zu lernen, wurden sämmtliche alkoholischen Lösungen zur Trockne verdampft und zwar die der Landschildpattniederschläge und derjenigen aus Seeschildpatt besonders. Nachdem der grösste Theil des Alkohols verdampft war, schied sich aus der Flüssigkeit ein hellgelber, harzartiger Stoff ab, der noch warm halbflüssig war und beim Erkalten zu einer zerreiblichen Masse erstarrte. Feingepulvert wurde er

nochmals mit Wasser gewaschen und dann mit Aether ausgekocht, darauf bei 120° getrocknet und analysirt.

Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen ganz mit denen des Proteins überein. In kaustischen wie in kohlensauren Alkalien ist er vollkommen löslich. Beide Substanzen, aus Land- und aus Seeschildpatt, zeigten auf Silberblech keine Spur von Schwefel.

Aber auch dieser Körper, der, wie aus nachfolgenden Analysen hervorgeht, beinahe dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie der in Alkohol unlösliche, gab mit Aetznatron und Salpeter verbrannt eine wägbare Menge schwefelsauren Baryts. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass die Schwefelmenge viel geringer war, als die aus dem in Alkohol unlöslichen Niederschlag. Rührt vielleicht die Löslichkeit in Alkohol von dem geringen Schwefelgehalte her?

1) 0,025 Substanz gaben 0,045 $\dot{Ba}\ddot{S}$.
2) 0,481 gaben 0,021 $\dot{Ba}\ddot{S}$.
3) 0,513 Substanz aus Landschildpatt bei 120° getrocknet, gab 1,062 CO^2 und 0,292 H^2O.
4) 0,403 Substanz aus Seeschildpatt gab 0,841 CO^2 und 0,232 H^2O.

0,556 aus Seeschildpatt bei 120° getrocknet, gab:
104,5 CC Stickst. vor d. Versuch bei 10° u. 764,6 mm. Bar.
161,5 „ „ nach „ „ „ 6,5 „ 764 „ „

Hiernach berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
C.	57,24 . 56,52	57,68 . 56,96
H.	6,32	6,38
N.	12,96	12,96
O.	23,60	23,08
S.	0,60	0,62
	100,00	100,00

Stellen wir diese Resultate zur bessern Vergleichung zusammen, so ergibt sich folgende Tabelle:

Niederschläge in Alkohol unlöslich.

	Aus Landschildpatt. I.	Aus Landschildpatt. II.	Aus Seeschildpatt. I.	Aus Seeschildpatt. II.	Aus Seeschildpatt. III.	In kohlens. Ammoniak lösliche Substanz.
C.	57,51	57,21	57,48	57,65	57,62	56,60
	56,78	56,49	56,46	56,92	56,90	55,89
H.	6,68	6,45	6,34	6,36	6,34	6,30
N.	. . . . .	. . . . .	12,94	13,13	12,76	13,11
O.	. . . . .	. . . . .	22,87	22,59	24,00	24,70
S.	. . . . .	. . . . .	1,09	1,10		
			100,00	100,00	100,00	100,00

Niederschläge in Alkohol löslich.

	Aus Landschildpatt. I.	Aus Seeschildpatt. II.	In kohlens. Ammoniak unlösliche Substanz. I.	In kohlens. Ammoniak unlösliche Substanz. II.
C.	57,24	57,68	57,65	57,71
	56,52	56,98	56,93	56,98
H.	6,32	6,38	6,36	6,23
N.	12,96	12,96	13,11	13,11
O.	23,60	23,06	23,60	23,68
S.	0,60	0,62		
	100,00	100,00	100,00	100,00

Man sieht hieraus, dass diese Substanz auch bei verschiedenen Bereitungen eine ziemlich constante Zusammensetzung hat; ferner dass sie in Alkohol ein wenig löslich ist, da der in Alkohol gelöste Körper beinahe dieselbe Zusammensetzung hat und sich nur durch einen geringeren Schwefelgehalt von der in Alkohol unlöslichen Substanz unterscheidet. Dass der in kohlensaurem Ammoniak unlösliche Stoff aus dem mit Essigsäure in der Kalilösung erhaltenen Niederschlage mehr Kohlenstoff enthält, als der darin auflösliche Körper; endlich dass alle diese Niederschläge in ihrer Zusammensetzung beträchtlich abweichen von den Stoffen, die bei der Behandlung mit Kali aus anderen Horngeweben erhalten wurden.

Aus Haaren erhielt Scherer*) und v. Laer**) bei der Behandlung mit Kali und Zusatz von verdünnter Essigsäure Protein.

Nach der Formel $C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}$ berechnet:

(C = 76,437)

C. . . .	55,29
H. . . .	7,00
N. . . .	16,01
O. . . .	21,70
	100,00

Und nach Zusatz eines Ueberschusses von Essigsäure Proteinbioxyd.

Nach der Formel $C^{40}H^{62}N^{10}O^{14}$ berechnet:

C. . . .	53,36
H. . . .	6,75
N. . . .	15,45
O. . . .	24,44
	100,00

*) Annal. d. Chemie u. Pharmac. 1840, Octob.

**) Scheikundige Onderzoek. Deel I. p. 75.

Aus Horn erhielt Scherer *) Protein und Proteinbioxyd. Tilanus **) dagegen beim Neutralisiren der Kalilösung kein Protein, sondern erst durch einen Ueberschuss von Essigsäure Proteinbioxyd. Aus Fischbein in Kali gelöst konnte v. Kerckhoff ***) beim Neutralisiren mit Essigsäure kein Protein niederschlagen und auch durch einen Ueberschuss von Essigsäure erhielt er nur einen sehr geringen Niederschlag, der sich beim Auswaschen mit Wasser wieder auflöste. v. Kerckhoff schliesst jedoch aus der Chlorverbindung des Fischbeins, dass in Fischbein Proteinbioxyd enthalten sei.

Anm. Dass Scherer aus Horn und v. Kerckhoff aus Fischbein kein Protein darstellen konnten, wird darin seinen Grund haben, dass Beide eine ziemlich concentrirte Kalilauge anwandten. Denn, wie eigene Versuche mich überzeugten, bewirkt concentrirte Kalilauge unter Ammoniakentwicklung, so wie verdünntere bei längerem Stehen an der Luft, dass in der Lösung beim Neutralisiren mit Essigsäure kein Niederschlag entsteht. Dass auf die von Tilanus befolgte Weise erst ein Ueberschuss von Essigsäure in der kalischen Lösung von Horn einen Niederschlag erzeugt, fand ich bestätigt; (bei Anwendung einer noch concentrirteren Lösung, als er sie gebrauchte, entsteht auch durch einen Ueberschuss von Säure nur ein sehr geringer Niederschlag, und zwar um so weniger, je mehr die Temperatur erhöht wird); eben so wurde auch in einer Lösung von Horn in Kalilauge à $^1/_{100}$, welche in einem offenem Gefässe der Luft 3 Monate lang ausgesetzt war, erst durch einen starken Ueberschuss von Essigsäure ein geringer

*) Annalen d. Chemie u. Pharmac. Bd. 49. S. 60.

**) Scheikundige Onderzoekingen. Deel III. pag. 287.

***) Daselbst. Deel VI. p. 396.

Niederschlag hervorgebracht, während Chlorgas in der davon abfiltrirten Lösung eine reichliche Menge eines in Alkohol löslichen Niederschlages erzeugte. Als ich dagegen fein geraspeltes mit Aether ausgezogenes Horn in einer Kalilauge à $^1/_{100}$ eine Stunde lang in einer Temperatur von 80 — 90° erhielt, entstand in der Lösung beim Neutralisiren mit Essigsäure sogleich ein weisser flockiger Niederschlag, der sich bald auf den Boden des Gefässes als eine klebrige Masse absetzte und zu einer durchscheinenden, glänzenden, braunen, leicht zu pulverisirenden Masse eintrocknete. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch einen Ueberschuss von Essigsäure nicht weiter gefällt.

Ich werde sogleich zeigen, dass die Chlorverbindungen, die man erhält, wenn man in die von dem mit Essigsäure erhaltenen Niederschlage abfiltrirte Lösung Chlor leitet, um so weniger Stickstoff enthalten und um so leichter in Alkohol löslich sind, je concentrirter die Kalilauge war, die zur Auflösung der Substanz gebraucht wurde.

Obgleich es nach dem eben beschriebenen Verhalten scheint, dass das im Horn enthaltene Protein unter dem Einflusse von Kali an der Luft höher oxydirt wird, so kann es doch nicht meine Absicht sein, nach diesen Versuchen die Praeexistenz des Proteinbioxyds zu läugnen. Die Entscheidung dieses wichtigen Gegenstandes bleibt ausführlichen Untersuchungen vorbehalten; nur darauf noch will ich aufmerksam machen, dass v. Laer (Scheikund. Onderz Deel I. p. 171.) bei der Behandlung der Haare mit Chlorgas einen Körper erhalten, welcher nach ihm die Zusammensetzung von chlorigsaurem Protein: $C^{40} H^{62} N^{10} O^{14} + Cl^2 O^3$ besitzt, während nach Mulder Haare ihrer Hauptmasse nach aus Proteinbioxyd bestehen, welches nach v. Laer mit Chlor $C^{40} H^{62} N^8 O^{17} + Cl^2 O^3$ bildet. Aus einer Lösung in Kali jedoch erhielt v. Laer wirklich diese Verbindung.

Untersuchung der von den mit Essigsäure erhaltenen Niederschlägen abfiltrirten Flüssigkeiten.

Die Flüssigkeit, welche übrig bleibt, wenn man aus einer Kaliauflösung des Schildpatts mit einer Säure alles Fällbare abgeschieden, ist noch weingelb gefärbt. Chlor in diese Flüssigkeit geleitet, verursacht darin einen voluminösen Niederschlag; derselbe gut ausgewaschen und getrocknet, lässt sich sehr leicht zu einem fast schneeweissen Pulver zerreiben. Das auf diese Weise erhaltene Chlorid hat jedoch nicht immer dieselbe Zusammensetzung. Sie hängt ganz von der Stärke der Kalilauge und der zur Auflösung des Schildpatts angewandten Temperatur ab. Leitet man in die Flüssigkeit, die nach dem Präzipitiren einer Lösung, die mit einer Kalilauge à $\frac{1}{5}$ in erhöhter Temperatur bewerkstelligt wurde, Chlor, so erhält man ein Präparat, das in Alkohol in beträchtlicherer Menge löslich ist, als ein aus einer Lösung, die mit einer Kalilauge à $\frac{1}{100}$ bereitet, erhaltenes Präparat.

Filtrirt man den zuerst entstandenen Niederschlag ab, so erhält man einen Körper, der in Alkohol sehr wenig löslich ist; der später entstandene Niederschlag löst sich schon in grösserer Menge in Alkohol und der zuletzt entstehende Niederschlag ist in dieser Flüssigkeit vollkommen löslich.

Es ist auf diese Weise nicht möglich, eine reine chemische Verbindung zu erhalten. Die theilweise Löslichkeit in Alkohol beweist schon, dass man es mit Gemengen zu thun hat. Ich bin überzeugt, dass

man bei derartigen Untersuchungen eben so viel Körper von verschiedener Zusammensetzung erhalten kann, als man bei der Bereitung geringfügige Abänderungen eintreten lässt. Ich will deshalb hier nur eine Chlorverbindung anführen, die ich aus einer Schildpattlösung in Kali, nachdem dieselbe mit Essigsäure niedergeschlagen war, durch Einleiten von Chlor erhalten habe. Dagegen will ich zur Bestätigung meiner Ansicht die Resultate angeben, die ich bei der Untersuchung einiger Chloride aus Eiweiss in Kali gelöst, erhalten habe.

Die analysirte Chlorverbindung aus der kalischen Schildpattlösung stellte ein weisses Pulver dar, das in Alkohol nur sehr wenig löslich war. In Ammoniak war sie vollkommen löslich; aus dieser Lösung wurde durch Essigsäure ein weisser Niederschlag erzeugt. Salpetersäure löste sie auf, ohne sie gelb zu färben. Auf Platinblech erhitzt verbrennt die Substanz unter Verbreitung eines Safrangeruchs und hinterlässt eine schwer verbrennbare Kohle.

Das Trocknen dieser Chlorverbindung erfordert einige Sorgfalt; man muss sie erst an der Luft oder über Schwefelsäure trocknen, ehe man erhöhte Temperatur anwendet, denn ist sie nicht vollkommen lufttrocken, so schmilzt sie schon bei 36° und wird bei einer nur wenig höheren Temperatur zersetzt, indem die Masse sich aufbläht, Chlor entweicht und ein brauner Rückstand zurückbleibt. Vollkommen lufttrocken riecht sie noch lange Zeit nach chloriger Säure. Der Geruch nach chloriger Säure verschwindet selbst nicht ganz, wenn die Substanz bei 120° getrocknet worden ist. Das Trocknen in erhöhter Temperatur

geschieht am besten in einem Brunnerschen Trockenapparat, indem man die Temperatur nicht eher erhöht, als bis bei niederer Temperatur kein Wasser mehr entweicht.

0,385 Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0,673 CO^2 und 0,2005 H^2O.

0,602 gaben 0,209 Ag. Cl oder 8,58% Cl.

100 Theile enthalten also:

	(C = 76,437)	(C = 75,12)
C.	48,33 . .	47,73
H.		5,77
Cl.		8,58

Bevor ich fortfahre mit der Untersuchung der löslichen Stoffe einer Schildpattlösung in Kali, will ich zuerst Einiges über die Chlorverbindungen der löslichen Stoffe aus Eiweiss, das in Kali gelöst worden und aus welcher Lösung mit Essigsäure das Protein ausgefällt worden ist, mittheilen.

Eiweiss wurde mit einer Kalilauge à $\frac{1}{100}$ übergossen, erwärmt und auf die von Mulder ausführlich angegebene Weise zur Gewinnung des Proteins weiter behandelt. Mit Essigsäure wurde alles Fällbare entfernt und die Flüssigkeit abfiltrirt (a). Eine zweite Portion Eiweiss wurde auf dieselbe Weise mit einer Kalilauge à $\frac{1}{50}$ behandelt (b); eine dritte Portion gleichfalls mit einer Kalilauge à $\frac{1}{50}$ (c).

In die von dem niedergeschlagenen Protein abfiltrirten verschiedenen Flüssigkeiten wurde Chlor geleitet. Es setzte sich bald ein reichlicher, weisser Niederschlag ab, der, nachdem er sich nicht mehr vermehrte, auf einem Filter gesammelt und mit destillir-

tem Wasser so lange ausgewaschen wurde, als noch Lackmuspapier geröthet wurde. Das an der Luft getrocknete Präparat erscheint als eine durchscheinende, wie arabisches Gummi aussehende Masse, die sich leicht zu einem weissen oder hellgelben Pulver zerreiben lässt. Die aus den 3 Eiweisslösungen erhaltenen Präparate waren grösstentheils in Alkohol löslich; a löste sich am wenigsten, c am meisten darin auf; a und b hatten eine hellgelbe Farbe, c war dunkel bernsteingelb gefärbt. Man erhält es nicht immer von derselben Farbe, doch ist es mir nicht möglich, einen Grund davon anzugeben.

Auf Platinblech erhitzt schwellen diese Chloride auf, schmelzen unter Verbreitung eines Safrangeruchs und verbrennen endlich ohne Zurücklassung von Asche.

Folgendes sind die analytischen Resultate des bei den 3 verschiedenen Bereitungen erhaltenen Chlorids.

a. Erste Bereitung.

1) 0,4365 Substanz bei 105° getrocknet, gaben 0,7455 CO^2 und 0,234 H^2O.
2) 0,431 bei 105° getrocknet, gaben 0,7425 CO^2 und 0,233 H^2O.
3) 0,476 bei 105° getrocknet, gaben:
   139 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 16,5° und 759 mm. Bar.
   204 „ „ nach „ „ bei 17° und 754 mm. Bar.
4) 0,701 bei 105° getrocknet, gaben 0,1965 Ag. Cl.

Die procentische Zusammensetzung berechnet sich hiernach:

		I.		II.
C.	47,21	— 46,63	47,61	— 47,02
H.		— 5,94		— 5,99
N.		— 12,65		
Cl.		— 6,93	oder 11,61 Cl^2O^3	
O. S.		— 27,85		
		100,00		

b. Zweite Bereitung.

1) 0,407 gaben bei 100° getrocknet 0,7075 CO^2 und 0,217 H^2O.

2) 0,458 gaben bei 110° getrocknet 0,807 CO^2 und 0,244 H^2O.

3) 0,4585 gaben bei 110° getrocknet:
147 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 18° und 751,5 m. m. Bar.
192 „ „ nach „ „ bei 16° und 752 m. m. Barom.

4) 0,562 gaben bei 100° getrocknet 0,157 Ag. Cl.

Dies giebt für 100 Theile:

		I.		II.
C.	48,05	— 47,45	48,72	— 48,10
H.		— 5,91		— 5,92
N.		— 12,20		
Cl.		— 6,90	oder 11,58 Cl^2O^3	
O. S.		— 27,54		
		100,00		

c. Dritte Bereitung.

1) 0,4375 bei 100° getrocknet, gab 0,736 CO^2 und 0,232 H^2O.

2) 0,350 bei 100° getrocknet, gaben 0,590 CO^2 und 0,1805 H^2O.

3) 0,484 gaben bei 100° getrocknet:
136 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 17,2° und 753,2 mm. Bar.
185 „ „ nach „ „ bei 21° und 754 mm. Bar.

4) 0,736 bei 100° getrocknet, gaben 0,2135 Ag. Cl.

100 Theile enthalten hiernach:

		I.		II.	
C.	46,50	— 45,92	46,59	—	46,00
H.		— 5,93		—	5,72
N.		— 11,39			
Cl.		— 7,37	oder 12,01 Cl^2O^5		
S. O.		— 29,39			
		100,00			

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass die Zusammensetzung der Verbindung bei verschiedenen Bereitungen veränderlich ist. Das in Alkohol am meisten lösliche Chlorid gab den geringsten Kohlenstoffgehalt und den grössten Chlorgehalt.

Vergleicht man damit die Zusammensetzung des chlorigsauren Proteins und der Verbindung, die v. Laer zuerst aus der Kalilösung von Haaren dargestellt, so findet man, dass sämmtliche erhaltene Zahlen zwischen diesen beiden Verbindungen liegen.

Chlorigsaures Protein $C^{40}H^{62}N^{10}O^{12} + Cl^2O^5$ besteht in 100 Theilen nach Mulder aus:

	(C = 76,437)
C.	48,76
H.	6,16
N.	14,11
O.	19,13
$Cl^2 O^3$	11,84
	100,00

Die Chlorverbindung aus Proteinbioxyd $C^{40} H^{62} N^{10} O^{17} + Cl^2 O^3$ besteht in 100 aus:

C.	46,34
H.	5,87
N.	10,75
O.	25,78
$Cl^2 O^3$	11,26
	100,00

Dieses Chlorid, das v. Laer *) zuerst aus einer Haarauflösung in Kali dargestellt, entsteht nach ihm, indem Chlor dem Proteinbioxyd ($C^{40} H^{62} N^{10} O^{14}$) ein Aequivalent Stickstoff entzieht, das mit 3 Aeq. Wasserstoff Ammoniak bildet, während sich der Sauerstoff des zersetzten Wassers mit dem Bioxyd, das ein Aequiv. Stickstoff verloren hat, verbindet, was nun mit Chlor die Verbindung

$$C^{40} H^{62} N^{9} O^{17} + Cl^2 O^3$$

ergibt.

Da v. Laer zum Auflösen des Haares eine Kalilauge gebrauchte, die aus 1 Th. Kali und 36 Theilen Wasser bestand, und wie aus Obigem hervorgeht, Eiweis beim Behandeln mit einer concentrirten Kalilösung eine Chlorverbindung liefert, die weniger Kohlenstoff und Stickstoff giebt, als ein mit verdünnterer Kalilösung erhaltenes Chlorid, so ist es wahrschein-

*) Scheik. Onderz. Deel I. pag. 172.

lich, dass Eiweiss bei dem Behandeln mit einer Kalilösung von der Stärke wie hier v. Laer zur Auflösung des Haares gebrauchte, dieselbe Chlorverbindung, die man aus Haaren erhält, liefert (die von mir gebrauchte Kalilauge enthielt nur $\frac{1}{50}$ Kali). Ich halte desshalb für wahrscheinlich, dass das in Haar enthaltene Protein beim Behandeln mit Kali, ebenso wie das in Eiweiss, Fibrin, Horn etc. enthaltene Protein eine theilweise Zersetzung erleidet, wodurch Stickstoff als Ammoniak aus der Verbindung tritt und neue sauerstoffreichere und stickstoffärmere Verbindungen entstehen.

Es war jedoch noch nothwendig, die Eigenschaften dieser Chlorverbindung aus Eiweiss mit derjenigen aus Haar zu vergleichen. Die bei der dritten Bereitung (c) enthaltene Verbindung war in Alkohol beinahe vollständig löslich; ich löste dieselbe, in der Hoffnung eine reine Substanz zu erhalten, in Alkohol auf und setzte viel Wasser zu, wodurch die Substanz wieder gefällt, aber so fein zertheilt wurde, dass es nicht möglich war, dieselbe auf einem Filter zu sammeln. Dampft man die Flüssigkeit ab, so zersetzt sich die Verbindung, wesshalb auf diese Weise der in Alkohol gelöste Stoff nicht wieder gewonnen werden konnte. Das in Alkohol vollkommen lösliche Chlorid suchte ich mir desshalb aus einer Eiweisslösung in Kali à $\frac{1}{50}$ aus dem das Protein mit Essigsäure gefällt worden war, auf die Weise darzustellen, dass ich, während in die klare Flüssigkeit Chlor geleitet wurde, von Zeit zu Zeit den entstandenen Niederschlag abfiltrirte, und prüfte, ob der später entstehende sich noch vollständig in Alkohol löste. So erhielt ich

ein Chlorid, das in kaltem Alkohol leicht und vollständig löslich war, und alle Eigenschaften des aus Haaren enthaltenen Chlorids besass.

Ein grosser Uebelstand, der bei der Analyse dieser Verbindungen hervortritt, besteht darin, dass beim Trocknen Chlor entweicht. Trocknet man nur so lange bis das Wasser entfernt ist, so kann man zwar ziemlich constante Verbindungen erhalten, lässt man aber die Substanz längere Zeit trocknen, so erhält man bei der Analyse weniger Chlor und mehr Kohlenstoff. So hat v. Kerckhoff aus Fischbein eine Chlorverbindung erhalten, die bei 100° getrocknet 44,68 C und 9,71 Cl bei 115° getrocknet aber 48,63 C und 5,29 Cl enthielt. Man könnte leicht veranlasst werden, zu glauben, dass ein Theil des Chlors in bestimmtem Aequivalentgewichtsverhältniss, ähnlich wie die Krystallwasseraequivalente, bei einer bestimmten Temperatur entweiche, allein diess ist hier nicht der Fall, wie ich mich überzeugte, als ich eine Chlorverbindung aus Eiweiss in einem trocknen Luftstrom genau bei 100° trocknete. Nachdem die Substanz 30 Stunden lang unausgesetzt getrocknet worden war, verlor sie immer noch Chlor, und wurde ein in das Trockenröhrchen gebrachtes Lackmuspapier noch schnell geröthet. Die Analyse gab ein ganz anderes Resültat als die Substanz, die nur 1 Stunde lang getrocknet worden war. Aus diesem Grunde habe ich die folgenden Chlorverbindungen nicht in erhöhter Temperatur, sondern durch längeres Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk getrocknet.

Das in Alkohol vollkommen lösliche Chlorid aus

Eiweiss über Schwefelsäure getrocknet gab bei der Elementaranalyse:

1) 0,3535 gaben 0,561 CO^2 und 0,1695 H^2O
2) 0,6355 gaben 0,388 Ag Cl
3) 0,474 gaben 0,294 Ag Cl
4) 0,427 gaben

112 CC Stickst. vor d. Versuch bei 13° u. 771 mm.Bar.
150,5 „ „ nach „ „ „ 11°,5 „ 769,5 „ „

Dies gibt in 100:

		I.		II.	
C.	43,88	43,33	Cl	15,33	oder
H.	. . .	5,31	Cl^2O^5	25,71	
N.	. . .	11,16			
Cl.	. . .	15,09	oder 25,30	Cl^2O^5	
O. S.	. . .	25,11			
		100,00			

Aus Klauen erhielt ich ein in Alkohol lösliches Chlorid, das dieselben Eigenschaften, wie das lösliche Chlorid aus Eiweiss hatte. Es wurde auf folgende Weise bereitet:

Mit Aether ausgezogene, fein geraspelte Klauen wurden in einer concentrirten Kalilauge bei 50—60° gelöst. In der hellfiltrirten Lösung gab Essigsäure beim Neutralisiren keinen Niederschlag, und auch ein Ueberschuss von Essigsäure bewirkte nur eine geringe Trübung. In die hellfiltrirte Flüssigkeit wurde Chlor geleitet. Der erhaltene Niederschlag auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen, war in Alkohol vollständig löslich. Die concentrirte Kalilauge ist demnach die Ursache, dass hier das in Alkohol lösliche Chlorid sogleich gebildet wird.

1) 0,345 Substanz gaben 0,5565 CO^2 u. 0,177 H^2O
2) 0,632 „ gab 0,319 Ag Cl.

in 100 Theilen:

C. 44,60 — 44,04
H. — 5,69
Cl. — 12,47 oder 20,92 Cl^2O^5.

Ehe ich diese Chloride verlasse, muss ich noch bemerken, dass alle auf Silberblech mit concentrirter Kalilauge erhitzt, keine Spur Schwefel zeigten, weshalb ich sie für schwefelfrei hielt. Erst später, nachdem mir keine zu quantitativen Bestimmungen hinreichende Menge Substanz übrig geblieben, wurde ich aufmerksam, dass sie beim Verbrennen mit Salpeter und kohlensaurem Natron Schwefelsäure zu erkennen gaben. —

Ich glaube hiermit den Beweis geliefert zu haben, dass Eiweiss nicht ohne Zersetzung in Kali gelöst werden kann, und dass die löslichen Verbindungen, die hierbei entstehen, und die mit Chlor in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen, nicht immer die gleiche Zusammensetzung haben, sondern dass deren Zusammensetzung von dem gebrauchten Kali, dessen Einwirkungsdauer und der Temperatur, bei welcher die Auflösung statt gefunden, abhängig ist. Dieser Beweis lässt sich noch aus einer andern Verbindung, nämlich der Barytverbindung des löslichen organischen Stoffes, anschaulich machen.

Ich löste Eiweiss in einer Kalilösung à $\frac{1}{10}$ auf, präcipitirte nach der mehrmals erwähnten Behandlung das Protein und sättigte die hellfiltrirte saure Flüssigkeit mit Ammoniak, setzte darauf Barytwasser zum Ueberschuss zu, wodurch ein geringer Niederschlag

gebildet wurde. In die abfiltrirte Flüssigkeit wurde Kohlensäure geleitet, die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, wieder filtrirt und darauf auf dem Wasserbade eingedampft. Bei einem gewissen Concentrationsgrade überzog sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit krystallinischen Häutchen und setzte sich beim Erkalten ein flockiger Niederschlag ab. Derselbe war in Wasser vollkommen löslich, unlöslich dagegen in Alkohol. Die concentrirte wässerige Lösung wurde mit starkem Alkohol gefällt, der Niederschlag wiederholt mit Alkohol ausgezogen und getrocknet. Nach dem Trocknen hatte er eine gelblichbraune Farbe, zog Feuchtigkeit aus der Luft an und löste sich vollkommen und äusserst leicht in Wasser auf und war auch in Alkohol nicht ganz unlöslich.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben:

0,457 bei 120° getrocknet 0,6605 CO^2 u. 0,2195 H^2O.

0,8575 bei 120° getrocknet 0,3025 $\dot{Ba}\ddot{S}$.

0,632 bei 120° getrocknet.

102 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 16° u. 761 mm. Bar.

154 „ „ nach „ „ „ 14° „ 757,5 „ „

Dies gibt für 100 Theile:

C.	39,95	—	39,45
H.		—	5,32
N.		—	9,99
Ba.		—	23,14
O.		—	22,10
			100,00

100 Theile des organischen Stoffes enthalten:

C.	51,98	—	51,33
H.		—	6,93
N.		—	13,01
S. O.		—	28,73
			100,00

Bei einer zweiten Bereitung dieser Verbindung, wobei jedoch eine Kalilauge à $\frac{1}{10}$ angewandt wurde, womit das Eiweiss während 5 Stunden 70—80° erwärmt wurde, erhielt ich von:

0,443 Substanz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,596 CO^2 und 0,1935 H^2O

0,729 bei 120° getrocknet gaben 0,306 $\dot{Ba}\ddot{S}$.

0,6495 bei 120° getrocknet gaben 0,274 $\dot{Ba}\ddot{S}$.

0,6005 bei 120° getrocknet gaben

111,5 CC Stickst. vor d. Versuch bei 15,5° u. 751,5 mm.

156 „ „ nach „ „ „ 15 „ 755 „

Dies gibt in 100 Theilen:

C.	37,19	— 36,72	
H.		— 4,84	
N.		— 8,93	
Ba.		— 27,54	— 27,67
O. S.		— 21,97	
		100,00.	

100 Theile der mit Baryt verbundenen organischen Substanz enthalten hiernach:

C.	51,41	— 51,31	
H.		— 6,69	
N.		— 12,36	
O. S.		— 29,64	
		100,00.	

Diese Barytverbindung gab auf Silberblech keine Spur Schwefel, ob aber beim Verbrennen mit Salpeter und kohlens. Natron Schwefelsäure nachweisbar war, habe ich nicht untersucht, weil ich keine Substanz mehr hatte. Wahrscheinlich kommt in ihr, so

wie in allen von mir untersuchten hier beschriebenen Verbindungen Schwefel oder eine Säure dieses Elements vor. —

Ich kehre nun wieder zum Schildpatt zurück.

Beim Abdampfen der bei der ersten Behandlung des Schildpatts mit Kali nach dem Zusatz von Essigsäure und Abfiltriren des Niederschlages erhaltene Flüssigkeit (pag. 28.) setzte sich auf den Boden des Gefässes eine klebrige gelbe Masse ab. Diese ist leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt, ein Ueberschuss davon löste den Niederschlag wieder auf. Ebenso verhalten sich Säuren, der Niederschlag wird beim Auswaschen mit Wasser wieder gelöst; kaustische und kohlensaure Alkalien bringen keinen Niederschlag hervor, mit Ausnahme von sehr concentrirter Kalilauge. Mit Gerbsäure und Metallsalzen entstehen Niederschläge, nicht aber mit Kaliumeisencyanür. Besonders ist zu bemerken, dass die wässerige Lösung dieser Substanz sowohl von neutralem als von basischessigsaurem Bleioxyd gefällt wird, während die von der klebrigen Masse abfiltrirte Flüssigkeit nur von basischem essigs. Bleioxyd gefällt wird.

Die durch Auflösen in Wasser, Abdampfen der Lösung und Behandlung mit Alkohol gereinigte Substanz enthielt noch viel Asche, wesshalb ich einer damit angestellten Verbrennungsanalyse keinen Werth beimesse. Auf Silberblech mit Kali gibt sie eine deutliche Schwefelreaction.

Behandelt man Schildpatt mit concentrirter Kalilauge und setzt Essigsäure hinzu, so erhält man wenig oder gar keinen Niederschlag, verdampft man

alsdann die saure Lösung, so scheidet sich eine grosse Menge dieser klebrigen Masse ab. Wir sehen hieraus, dass im Einklange mit den oben angegebenen Verhältnissen eine verdünnte Kalilauge nur wenig klebrige Masse erzeugt, während eine concentrirtere den grössten Theil des Schildpatts in diese Substanz verwandelt.

Auch die Flüssigkeit, welche bei der zweiten Behandlung des mit Essigsäure erhaltenen Niederschlages mit Kali entsteht, giebt beim Eindampfen diesen klebrigen Körper. —

Behandlung mit Säuren.

In concentrirter Schwefelsäure schwillt Schildpatt stark auf und löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; verdünnte Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung, beim Kochen verwandelt sie es in eine schleimige Masse.

Als ich zerschnittenes Schildpatt in einer mit 5 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure bei ungefähr 60° digerirte, war die Flüssigkeit nach 4 Tagen dunkelbraun geworden, die Stückchen hatten bei Beibehaltung von Form und Farbe ihre hornartige Beschaffenheit vollständig verloren; bei schwachem Drucke liessen sie sich in äusserst feine Blättchen spalten, die sich selbst sehr leicht zerreiben liessen. In Ammoniak waren sie sehr leicht löslich, die zurückbleibenden Häutchen widerstanden der Einwirkung von Kali äusserst hartnäckig.

Die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak übersättigt, gab einen gelblich weissen Niederschlag, der

beim Auswaschen mit Wasser sich wieder vollständig löste. In concentrirter Essigsäure ist er vollkommen löslich. Die essigsaure Lösung wird durch Metallsalze gefällt, neutrales essigsaures Bleioxyd brachte indess keinen Niederschlag hervor, wohl aber basisches.

Die schwefelsaure Lösung nimmt beim Stehen an der Luft eine schöne violette Farbe an; wird diese bei gelinder Wärme verdampft, so erhält man einen dicken Syrup, der anfangs schön roth, dann violett, und zuletzt schwarz wird. Die rückständige Masse enthält ausser vielem schwefelsauren Ammoniak humusartige Stoffe und ohne Zweifel auch Leucin und Leimzucker. —

Verdünnte Salzsäure verhält sich zu Schildpatt wie Schwefelsäure, doch ist die Einwirkung hier weniger kräftig. Nach 6—8 Tagen kann man dieselbe Veränderung des Zusammenhanges beobachten wie bei der Schwefelsäure.

Uebergiesst man Schildpatt mit concentrirter Salzsäure und schliesst den Zutritt der Luft aus, so wird es nach einigen Tagen weich, und es wird alsdann in der hellgelben Flüssigkeit bei Wasserzusatz ein weisser Niederschlag gebildet. Wird der Luftzutritt nicht verhindert, so ist die Einwirkung der Salzsäure viel bedeutender, nach einigen Wochen löst sich das Schildpatt schon in gewöhnlicher Temperatur, bei gelindem Erwärmen aber sogleich zu einer schön violetten Flüssigkeit auf, die weiter abgedampft, einen braunschwarzen, dicken Syrup liefert.

Concentrirte Salpetersäure wirkt schon in gewöhnlicher Temperatur sehr heftig auf Schildpatt ein;

es entwickelt sich viel Stickstoffoxydgas und es wird der organische Stoff nach einiger Zeit vollständig zu einer trüben, gelben Flüssigkeit aufgelöst. Durch längeres fortgesetztes Kochen erhält man Oxalsäure. Sehr verdünnte Salpetersäure wirkt unbedeutend auf Schildpatt, doch wird es davon gelb gefärbt.

In Stücke zerschnittenes Schildpatt wurde mit Salpetersäure von 1,335 spec. Gewicht übergossen, auf einem Sandbade bis 30° erwärmt; hierbei entwickelt sich viel Stickstoffoxydgas, und es löst sich das Schildpatt nach einiger Zeit zu einer trüben Flüssigkeit auf. Diese Lösung wurde mit vielem Wasser verdünnt, wodurch ein flockiger, gelber Niederschlag entstand, der beim Auswaschen mit kaltem Wasser sich dunkler färbte.

Nachdem die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte, wurde der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol färbte sich stark gelb und setzte beim Erkalten ein wenig organische gelb gefärbte Substanz ab. In heissem Wasser und Alkohol wurde der getrocknete Niederschlag weich und bildete eine zähe Masse. Er löste sich in Salpetersäure auf, und wurde daraus wieder durch Wasser weiss gefällt; der weisse Niederschlag wurde beim Auswaschen mit Wasser wieder hochgelb gefärbt.

Er löste sich in Ammoniak, Barytwasser, Kali zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, aus der er mit Säuren wieder niedergeschlagen wurde.

Bei 120° getrocknet gaben

0,499 Substanz 0,847 CO^2 und 0,228 H^2O.

in 100 Theilen:

C. 49,76 — 49,17

H. — 5,07

0,3955 Substanz von einer andern Bereitung gaben 0,671 CO^2 und 0,175 H^2O.

0,469 Substanz bei 120° getrocknet, gaben 119 CC Stickstoff bei 9° vor dem Versuch u. 749 mm. Bar.
179 „ „ „ 7,5° nach „ „ „ 744 „ „

Dies gibt in 100 Theilen:

C.	46,92 . . .	46,33
H.		4,90
N.		15,36
O. S.		33,41
		100,00

Diese Substanz war auf folgende Weise aus Seeschildpatt bereitet. Das in kleine Stückchen geschnittene Schildpatt wurde mit Salpetersäure von 1,335 übergossen und nach und nach so viel Wasser (ungefähr die Hälfte) zugesetzt, dass in gewöhnlicher Temperatur keine Gasentwickelung zu bemerken war; das Gemenge wurde darauf bis 30° erwärmt und nach 6 Stunden die Flüssigkeit von dem theilweise schleimigen, aufgequollenen, theilweise unveränderten Schildpatt abfiltrirt und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem Filtrum ausgewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht. Er wurde hierbei nicht halbflüssig wie die Substanz der ersten Bereitung, sondern blieb körnig. Der kochende Alkohol färbte sich tief gelb und liess beim Erkalten einen gelben Körper von hellerer Farbe, als der in Alkohol unlösliche fallen.

0,314 dieses aus der heissen alkoholischen Auflösung abgesetzten Körpers bei 120° getrocknet, gaben 0,547 CO^2 und 0,161 H^2O.

100 Theile enthalten hiernach:

C.	48,16 . .	47,56
H.		5,68

Die bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure zurückgebliebene Stoff wurde wiederholt mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die Schildpattstückchen lösten sich allmälig vollkommen auf und es entstand eine von ausgeschiedenem, fein zertheiltem Schwefel trübe Auflösung, die viel weniger intensiv gelb erschien und beim Fällen mit Wasser einen Niederschlag gab, der mit Wasser lange Zeit ausgewaschen, viel heller gelb, als die beiden ersteren Präparate war.

Es scheinen daher aus Schildpatt durch Salpetersäure verschieden zusammengesetzte Körper zu entstehen, deren Zusammensetzung von der Stärke, Quantität, Temperatur und Einwirkungsdauer der Säure abhängig ist —

Wird fein geraspeltes Schildpatt mit concentrirter Essigsäure anhaltend gekocht, so quellen die Stückchen stark auf und die Flüssigkeit färbt sich hochgelb. Als sich nach 12 Stunden ein Theil der gallertartigen Masse aufgelöst hatte, wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Ammoniak gesättigt. Noch ehe sie vollkommen neutral war, entstand ein Niederschlag, welcher sich in weissen Flocken absetzte; als dieser abfiltrirt war, entstand beim Uebersättigen nur noch eine äusserst geringe Fällung.

Der erste Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt, lässt sich nach dem Trocknen leicht zu einem fast vollkommnen weissen Pulver zerreiben, welches auf Platinblech erhitzt, aufschwoll und unter

Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Horn mit Flamme vollständig verbrannte. In kaltem und kochendem Wasser, Alkohol und Aether ist dieser Körper unlöslich, in kochendem Wasser wurde er weich, klebt aber nicht an den Wänden des Gefässes an. Von Kali wird er leicht gelöst, schwieriger von Ammoniak; die Lösung wird von Essigsäure gefällt, ein Ueberschuss löst den Niederschlag wieder auf. Gegen Säuren verhält sich der Körper wie gereinigtes Schildpatt selbst, die Lösung wird durch Gerbsäure, Kaliumeisencyanür und Metallsalze gefällt. Mit Kali auf Silberblech reagirt er auf Schwefel.

Bei 120° getrocknet gaben:

1) 0,2635 Substanz 0,518 CO^2 und 0,1615 H^2O.
2) 0,340 Substanz 0,6675 CO^2 und 0,206 H^2O.
3) 0,4205 gaben:

117 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 14° und 756,5
168 „ „ nach „ „ „ 11,5 „ 751.

4) 0,599 Substanz mit Aetznatron und Salpeter verbrannt gaben 0,088 BaO SO^3.

Die procentische Zusammensetzung dieses Körpers ist hiernach:

		I.		II.	
C.	54,33	—	53,65	54,27	— 53,59
H.		—	6,80		— 6,72
N.		—	14,54		
S.		—	2,02		
O.		—	22,99		
			100,00.		

Vergleicht man hiermit die procentische Zusammensetzung des mit Alkohol und Aether ausgezogenen Schildpatts, so sieht man, dass dasselbe beinahe die nämliche Zusammensetzung hat.

Die bei der 12 stündigen Behandlung mit concentrirter Essigsäure zurückgebliebene gallertartige Masse wurde, nachdem sie einige Tage lang mit neuen Quantitäten Essigsäure gekocht worden war, beinahe vollständig aufgelöst; es blieben nur wenige dünne Häutchen ungelöst zurück. Die bei dem Zusatz von Ammoniak aus den späteren essigsauren Auszügen erhaltene Substanz war jedoch nicht mehr rein weiss, sondern hatte eine hellbraune Farbe.

Die bei der ersten Behandlung mit Essigsäure erhaltene, oben näher beschriebene Substanz war aus braunem Seeschildpatt bereitet; hieraus geht hervor, dass Essigsäure das in braunem Seeschildpatt von Donders in Schildpatt entdeckte Pigment nur schwierig löse, was Donders schon bei den mikroskopischen Untersuchungen von Schildpatt angegeben hat.

Sehen wir nun, was bei der Behandlung von Haaren, Horn und Fischbein mit Essigsäure hervortritt.

Haare widerstehen nach v. Laer*) der Einwirkung von concentrirter kochender Essigsäure vollkommen. Fischbein **) wird nach v. Kerkhoff dadurch gallertartig und es löst sich Proteinbioxyd auf, dessen Zusammensetzung nach der Formel $C^{40}H^{64}N^{10}O^{14}$ ist:

C. 53,36 (C = 76,437)
H. 6,75
N. 15,45
O. 24,44.

Ob der Körper Schwefel enthielt ist, nicht erwähnt.

*) Scheikund. Onderzoek. Deel. I. p. 185.
**) Scheikund. Onderzoek. Deel. II. p. 390.

Aus Horn löst kochende concentrirte Essigsäure einen Körper auf, dessen Zusammensetzung nach Tilanus *) ungefähr mit der des Proteintritoxyds übereinstimmt. Er besteht im Mittel aus 4 übereinstimmenden Analysen aus:

		Berechnet nach $C^{40}H^{64}N^{10}O^{16}$
C.	51,13	51,45
H.	6,56	6,72
N.	15,65	14,90
O.	26,03	26,93
S.	0,63	
	100,00	100,00

Behandlung mit Chlor.

Vertheilt man fein geraspeltes, mit Alkohol und Aether ausgezogenes Schildpatt in Wasser und leitet in die Flüssigkeit einen Strom Chlorgas, so wird dasselbe bald heller und mürbe; lässt man das Chlorgas 12 Stunden lang durch das Gemenge streichen, so hat es seinen Zusammenhang fast ganz eingebüsst. Das so veränderte Schildpatt wurde, um die Einwirkung von Chlor zu befördern, nachdem das saure Wasser davon abgegossen worden, in einem Porzellanmörser zerrieben, mit Wasser angerührt und auf's Neue der Einwirkung von Chlor ausgesetzt. Nach tagelangem Durchleiten von Chlor veränderte sich das Schildpatt in der Flüssigkeit in einen schwereren, gelben Körper, über dem sich ein grauweisses Pulver absetzte. Da sich bei fortgesetzter Einwirkung das

*) Scheikund. Onderzoek. Deel. III.

grauweisse Pulver vermehrte, so wurde dieselbe Operation oftmals wiederholt, indem ich hoffte, die ganze Masse in die weisse Substanz zu verwandeln. Allein nach 3 wöchentlicher Einwirkung blieb noch ein Theil der gelben, schwerern Substanz übrig. Als bei längerer Einwirkung von Chlor sich die Quantität derselben nicht mehr verminderte, und die Flüssigkeit auch nach 14 tägigem Stehen noch stark nach chloriger Säure roch, so hielt ich die Einwirkung des Chlors für beendigt. Die weisse leichtere Substanz wurde nun durch Schlemmen von der schweren, hellgelben getrennt, besonders ausgewaschen, an der Luft und dann über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

Die lufttrockene Substanz erscheint als ein grauweisses Pulver; auf einem Platinablech erhitzt, schmilzt es und verbrennt unter Verbreitung eines Safrangeruches vollständig; es ist in Alkohol und Aether so gut wie unlöslich.

Salpetersäure löst es auf ohne es gelb zu färben. In Ammoniak wird es vollständig, unter Gasentwicklung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst, die mit Essigsäure neutralisirt, keinen Niederschlag gibt; ein Ueberschuss aber von Essigsäure bewirkt darin einen gelblichweissen Niederschlag. Dampft man die ammoniakalische Auflösung zum Trocknen ein, und entfernt das entstandene Chlorammonium mit Alkohol, so bleibt ein Stoff zurück, der in Wasser löslich ist.

1) 0,456 Substanz über Schwefelsäure und Alkohol getrocknet, gaben 0,728 CO^2 und 0,215 H^2O.

2) 0,540 gaben 0,045 Ba S̈.

3) 0,891 gaben 0,373 Ag. Cl.
4) 0,748 gaben

103 CC Stickst. bei 13° u. 741 mm. Bar. vor d. Versuch
170 „ „ „ 11° „ 745,5 „ „ nach „ „

C.	44,13	—	43,58
H.		—	5,23
N.		—	10,89
O.		—	28,79
S.		—	1,16
Cl.		—	10,35
			100,00

Die gelbe, schwerere Substanz wurde auf dieselbe Weise behandelt. Nach dem Trocknen erscheint sie als ein hellgelbes, nach chloriger Säure riechendes Pulver. Alle Eigenschaften des eben erwähnten Chlorids kommen auch dieser Verbindung zu, nur bleiben beim Auflösen in Ammoniak dünne gelbgefärbte Häutchen zurück. Sind diese Häutchen vielleicht die Zellenwände, die von Chlor nicht angegriffen werden?

1) 0,503 über Schwefelsäure und Alkohol getrocknet, gaben 0,870 CO^2 und 0,247 H^2O.
2) 0,435 gaben 0,759 CO^2 und 0,212 H^2O.
3) 0,7325 gaben:

104,5 CC Stickst. vor d. Versuch bei 8° u. 764,2 mm. Bar.
176 „ „ nach „ „ „ 3° „ 764,3 „ „

4) 1,359 gaben 0,509 Ag. Cl.
5) 1,104 „ 0,419 Ag. Cl.
6) 1,215 „ 0,124 Ba S.

Die procentische Zusammensetzung dieser Verbindung beträgt hiernach:

		I.		II.
C.	47,80 —	47,20	48,25 —	47,64
H.	—	5,43		5,40
N.	—	12,59		12,59
O.	—	24,12		23,60
S.	—	1,40		1,40
Cl.	—	9,26		9,37
		100,00		100,00

Haare geben nach v. Laer bei der Behandlung mit Chlor, chlorigsaures Protein, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{40}\ H^{68}\ N^{10}\ O^{12} + Cl^2\ O^3$ (a) entspricht. Horn liefert mit Chlor nach Tilanus eine Verbindung, die man nach der Formel $C^{40}\ H^{64}\ N^8\ O^{17} + Cl^2\ O^3$ (b) betrachten kann. Fischbein wird durch längere Einwirkung von Chlor nach v. Kerkhoff in einen Körper verwandelt, den man als eine Chlorverbindung von Proteinbioxyd ansehen kann, bei 115° getrocknet, gibt sie die Formel $4\ (C^{40}\ H^{68}\ N^{10}\ O^{14}) + 3\ Cl^2\ O^3$ (c); bei 100° getrocknet $2\ (C^{40}\ H^{68}\ N^{10}\ O^{14}) + 3\ Cl^2\ O^3$ (d). Zur Vergleichung will ich die procentische Zusammensetzung, nach den Formeln berechnet, hier zusammen stellen.

	a.	b.	c.	d.
C.	48,76	46,34	48,63	44,68
H.	6,16	5,87	6,15	5,65
N.	14,11	10,75	14,08	12,93
O.	23,91	30,33	25,85	27,03
Cl.	7,06	6,71	5,29	9,71
	100,00	100,06	100,00	100,00

Behandlung mit Wasser.

Wenn man Schildpatt mit destillirtem Wasser anhaltend kocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff und ein eigenthümlicher Leimgeruch, das Wasser färbt sich dabei gar nicht. Nachdem Schildpatt tagelang mit Wasser gekocht war, wurde die filtrirte Flüssigkeit abgedampft. Es blieb eine geringe Menge eines hellbraunen Stoffes zurück, der stark nach Leim roch, aber in wenig kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten nicht gelatinirte. In dem wässerigen Auszuge bringen Gerbsäure und Metallsalze Niederschläge hervor, durch Alkohol, Essigsäure und Alkalien wird er nicht gefällt. Obgleich diese Reactionen auf Leim deuten, so spricht doch der Umstand, dass die Substanz nicht gallertartig wird, und in so kleiner Menge erhalten wurde gegen die Anwesenheit von Leim.

Beim Auskochen des Schildpatts im Papinianischen Topf war bei einem Drucke von 6 Atmosphären die Schwefelwasserstoffentwicklung noch viel reichlicher, und die Menge des beim Verdampfen der Auszüge erhaltenen Extracts viel bedeutender. Das Schildpatt war nicht merklich verändert. Die abfiltrirten Auszüge waren hochgelb gefärbt und gaben beim Verdampfen einen rothbraunen Extract, den Alkohol nicht vollständig löste, sondern einen grauweissen Stoff zurückliess. Beim Verdampfen des alkoholischen Auszuges blieb ein rothbrauner Extract zurück von bitterem, scharfen Geschmack, der schnell Feuchtigkeit anzog und sich leicht in Wasser löste. Diese wässerige Lösung wurde von Säuren und Metallsalzen ge-

fällt, jedoch nicht von neutralem essigsauren Bleioxyd und Kaliumeisencyanür.

Der beim Behandeln mit Alkohol zurückgebliebene Stoff löste sich leicht in Wasser, die Lösung wurde von neutralem essigsaurem Bleioxyd, nicht aber von Kaliumeisencyanür gefällt. In Säuren ist er leicht löslich, von Kali wird er gelöst, schwieriger von Ammoniak.

Schildpatt verhält sich also zu kochendem Wasser wie Haare und Fischbein, welche auch nur wenig auflösliche Stoffe enthalten, während Fibrin bei gewöhnlichem Drucke 20,67$\frac{8}{8}$ und Albumin 37$\frac{8}{8}$ auflösliche Substanz an Wasser abstehen.

3.

Ueber das sogenannte

TERPENTHINÖLHYDRAT.

INAUGURAL-DISSERTATION

von

CARL LIST.

Göttingen,
gedruckt in der Officin von E. A. Huth.
1848.

Während die Natur der Verbindungen, die aus der Vereinigung der sogenannten Kamphene mit den Wasserstoffsäuren entstehen, durch ausführliche Untersuchungen in den verschiedensten Beziehungen erforscht worden ist, sind die Körper, welche sich als die Verbindungen dieser Kohlenwasserstoffe mit den Elementen des Wassers ansehn lassen, viel unvollständiger bekannt geblieben. Als ein Beitrag zur Erweiterung dieser Kenntniss mögen daher die Untersuchungen und Thatsachen aufgenommen werden, die ich in dem Folgenden mittheilen will. Sie beziehen sich auf denjenigen Körper, welcher aus dem Terpenthinöl durch die Aufnahme der Elemente des Wassers entsteht, und den ich mit dem Namen Terpalkon bezeichnen werde. Es ist derselbe, welchen man bisher bald Terpenthinkampher, bald Terpenthinölhydrat genannt, und so durch die erstere Bezeichnung häufige Verwechselungen mit der aus dem Terpenthinöl durch Chlorwasserstoff aus-

geschiedenen krystallinischen Substanz veranlasst hat, während der andere Name eine durchaus unbegründete theoretische Ansicht über seine innere Constitution einschliesst.

Das Terpalkon scheint zum erstenmale in Geoffroy's materia medica erwähnt zu sein, wo von aus dem Terpenthinöl ausgeschiedenen Krystallen die Rede ist; eine Untersuchung, um über seine Natur Auskunft zu erhalten, wurde jedoch zuerst von Buchner*) 1820 bekannt gemacht. Das dazu benutzte Material hatte sich zugleich mit einer Säure, welche Buchner für Essigsäure hielt, aus altem Terpenthinöl gebildet; er beschreibt es als büschelförmig zusammengewachsene, vierseitige Prismen mit rechtwinkliger Basis und von 1 bis 2 Linien Länge, theilt seine äusseren Eigenschaften mit und bestimmt seine Löslichkeitsverhältnisse in Wasser. Wegen der sauren Dämpfe, welche sich beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bildeten, hielt er es für das neutrale Salz einer vegetabilischen Base, und ertheilte ihm den Namen Terpenthinsalz. In einer späteren Arbeit**) wiederholte er den Versuch mit Schwefelsäure; dass diese aus der nicht vorher gereinigten Substanz saure Dämpfe und einen rein „balsamischen Geruch" hervorbrachten, glaubte er auf die Weise deuten zu müssen, dass die unter-

*) Buchner's Repert. 9, S. 276.

**) Ebend. 22, S. 418. 1825.

suchte Substanz ein „neutrales Salz etwa aus Bernsteinsäure und einer flüchtigen Base“ sei. Bei der Behandlung mit „verglaster und wieder zerflossener“ Phosphorsäure ging in die Vorlage der Retorte eine farblose saure Flüssigkeit über, worauf einige Tropfen eines ätherischen Oels schwammen, welches in der Kälte flüssig blieb und einen „sehr gewürzhaften, nicht mehr terpenthinartigen, sondern einem Gemisch von Rosmarin und gewöhnlichem Kampfer ähnlichen Geruch und Geschmack“ besass. Da die Phosphorsäure dabei dunkelbraun wurde und „sich stark aufblähte“ so muss hier, wie auch Buchner nicht verkannte, eine tiefer eingreifende Zersetzung stattgefunden haben, der namentlich auch die Entstehung der sauren Dämpfe zugeschrieben werden muss.

Trommsdorff*) untersuchte später „Krystalle, welche sich in einer Mischung von Schwefeläther und Terpenthinöl, welche über 20 Jahre gestanden hatte und zum Theil verdunstet war, gebildet hatten“ und erkannte darin „eine einfache organische Substanz der ersten Ordnung, deren Bestandtheile Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind.“ Er stellte mehrere Analysen mit Kupferoxyd an, bei denen „2 annähernde Versuche“ erhalten wurden, aus denen er berechnet, dass „das Terpenthinölkamphorid“ aus 76, 50 pC. Kohlenstoff, 7,50 Was-

*) Trommsdorff N. Journal d. Ph. Bd. 16. St. 2. S. 46. 1828.

serstoff und 16,60 Sauerstoff bestehe. Obgleich es nicht möglich ist, hieraus eine der des Terpalkons sich annähernde Formel zu berechnen, so macht es doch die Angabe der Eigenschaften und die von Bernhardi gegebene Beschreibung der Krystallform unzweifelhaft, dass der von Trommsdorff untersuchte Körper richtiges Terpalkon gewesen ist.

Ein Jahr darauf beschrieb Boissenot*), wie er bei der Destillation eines Citronenöls, welches 2 Jahre lang an der Luft gestanden hatte, eine wässerige, saure Flüssigkeit erhalten habe, aus welcher sich beim Erkalten farblose Prismen absetzten, deren Eigenschaften mit denen des Terpalkons völlig übereinstimmten. Besonders ist dabei hervorgehoben, dass die Lösung in Salzsäure sich beim Erhitzen trübte, beim Erkalten aber wieder klar wurde. Die zugleich erhaltene Säure war Essigsäure.

Dumas, der sich um die richtige Kenntniss der Kamphene und ihrer Verbindungen überhaupt so grosse Verdienste erworben hat, war es vorbehalten, auch die Natur des Terpalkons zuerst aufzudecken. Er analysirte gemeinschaftlich mit Peligot**) wohl ausgebildete Krystalle, welche sich aus dem Terpenthinöl, dem Oele von Ocymum basilicum und dem von Cardamomum minus ausgeschieden hatten, und deren Eigenschaften vollkommen übereinstimmten. Das Ergebniss war:

---

*) Journal de Pharmacie 15. S. 324. 1829.

**) Annales de Chemie et de Physique 57. S. 334. 1834.

	Aus Terp.öl	A. Oc. bas.	A. Card. min.	Aequiv.	Berechnet
C.	63,8	63,8	64,0	20	63,6
H.	11,4	11,5	11,4	22	11,4
O.	24,8	24,7	24,6	6	25,0

Die Richtigkeit dieser Zusammensetzung ist durch spätere Analysen vollkommen bestätigt worden. Dumas gründet darauf die Ansicht, das Terpalkon sei das Hydrat des Oeles von der Formel $C^{20} H^{16} + 6 \dot{H}$.

Blanchet und Sell erwähnen in ihrer Arbeit über die flüchtigen Oele*) eines in rechtwinklichen Prismen krystallisirenden Körpers, welcher sich in Terpenthinöl, welches lange einer Temperatur von + 50° ausgesetzt war, ausgeschieden hatte. Er schmolz nach ihnen bei 150°, zwischen 150° und 155° verflüchtigte er sich und verdampfte auf glühenden Kohlen oder in der Lichtflamme, ohne sich zu entzünden. Im Uebrigen stimmt er mit dem Terpalkon überein. Seine Zusammensetzung bestimmen sie zu $C^{20} H^{20} O^4$. Diese Formel unterscheidet sich von der des krystallisirten Terpalkon's dadurch, dass sie 2 Atome Wasser weniger enthält; nach einem noch näher anzuführenden Verhalten des Terpalkons lässt sich indessen vermuthen, dass diese in der ursprünglichen Substanz wirklich enthalten waren, und erst durch das Trocknen verloren gingen.

Eine Vorschrift für die künstliche Bereitung

*) Annalen d. Pharm. u. Chem. 6. S. 267. 1833.

des Terpalkon's ist zuerst von Hertz*) gegeben, welcher bei der Bereitung der festen Verbindung des Terpenthinöls mit ClH fand, dass, wenn man die Flüssigkeit, in welcher die Ausscheidung der Krystalle beginnt, durch Abkühlen von dem schon gebildeten Kampfer befreit und ihr dann Wasser zufügt, nach einigen Tagen sich Krystalle bilden, welche nach Mitscherlich aus C^{20} H^{22} O^6 bestehen. Bald darauf machte Wiggers**) bekannt, dass er in einem Gemische von Terpenthinöl, Salpetersäure und Alkohol, wie es in der Thierarzeneikunde angewandt wird, eine schöne Krystallisation vorgefunden habe, die er als Terpalkon erkannte. Auf dieses Vorkommen gründete er später***) eine Vorschrift für die Bereitungsweise dieses Körpers, welche sich bis jetzt als die zweckmässigste erwiesen hat. Auf die Beobachtungen, die er zugleich über die Natur des Terpalkon's mittheilte, werden wir in dem Folgenden zurückkommen.

Endlich findet sich von Deville****) eine Angabe, die freilich nicht durch Analysen belegt ist, dass er auf ähnliche Weise eine mit dem Terpalkon isomorphe und isomere Verbindung aus Citronöl und Bergamottöl dargestellt habe. Bei der Behandlung einer dieser 3 Substanzen mit Chlorwasserstoff-

*) Poggendorf's Annalen 44. S. 160. 1838.

**) Annalen d. Chem. u. Pharm. 33. S. 358.

***) Ebend. 57.

****) L'Institut N. 481. S. 89. 1843.

gas soll nach ihm eine feste Verbindung $C^{20}H^{16} + 2ClH$ entstehen, aus welcher vermittelst Kaliums Citronöl regenerirt werde.

Es sollen nun die Beobachtungen mitgetheilt werden, welche ich Gelegenheit hatte, über die Natur des Terpalkon's und sein Verhalten zu verschiedenen Agentien anzustellen. —

Ich habe das Terpalkon auf die von Wiggers angegebene Weise dargestellt. 2 Pfund Terpenthinöl wurden mit 250 Grm. Salpetersäure von 1,3 und 125 Grm. Alkohol von 80 pC. in einem ziemlich weiten Gefässe von durchsichtigem Glase gemischt und einer mittleren Temperatur von + 15° ausgesetzt; täglich wurde das Gemische gründlich mehrmals durchschüttelt. Nach dem ersten Durchschütteln hatte die untere Schicht der Flüssigkeit, welche die Salpetersäure und den Alkohol enthielt, eine gelbliche Farbe angenommen, während die obere vollkommen farblos geblieben war; allmälig nahm aber auch das Terpenthinöl eine tief hyazinthrothe Färbung an. Nach 24 Tagen zeigte sich die erste Spur von Krystallbildung auf der Berührungsfläche beider Schichten. — Durch das Umschütteln wird die Bildung des Terpalkon's sehr beschleunigt; in einem andern Gemenge, welches weniger häufig durchschüttelt wurde, trat die Krystallisation fast doppelt so spät ein.

Um die von Wiggers beschriebene Wirkung des Lichtes zu beobachten, stellte ich das Gemisch,

in welchem die erste Spur der Krystallbildung erschien, in das directe Sonnenlicht. Nach ungefähr 10 Minuten fand ich die schwerere Flüssigkeit mit einer grossen Menge kleiner Krystalle bedeckt, die sich nun im Schatten auffallend rasch vermehrte und bald eine dicke Krystallkruste bildete, welche auf den Boden sank und allmälig zu grossen Krystallindividuen heranwuchs. — Wiggers berichtet, dass, als er ein Gemisch, in welchem die Krystallisation begann, im Sonnenlichte 3 bis 4 Stunden hatte stehen lassen, das anfangs in reichlicher Menge Ausgeschiedene wieder verschwunden sei, und sich nun auch nach einem halben Jahre in dieser Mischung kein Terpalkon wieder gebildet habe. In einer Probe jener Flüssigkeit, welche ich im Sonnenscheine hatte stehen lassen, waren nach einigen Stunden die gebildeten Krystalle wieder verschwunden; nach ein paar Tagen trat aber auch hier ihre Bildung wieder ein, und zwar bildeten sich nun schneller regelmässige Individuen, als in der in den Schatten zurückgestellten Mischung. Vermuthlich ist dieses anfängliche Verschwinden der Krystalle einer Erwärmung des Gemisches zuzuschreiben und beruht somit auf einer Wiederauflösung. In einem Theile des Gemenges, in welchem ich das schon gebildete Terpalkon durch Erhitzen wieder aufgelöst hatte, erschienen mehrere Tage lang keine Krystalle, während in der nicht erwärmten Menge die Krystallbildung ausserordentlich rasch fortschritt, dann aber trat eine sehr schöne

und reichliche Krystallisation ein, die nun ihrerseits schneller zu wachsen schien.

Während der Bildung des Terpalkons nimmt die Flüssigkeit eine immer dunklere Farbe an, der Geruch des Terpenthinöls verändert sich wesentlich, wird lieblicher, dem der *Tulipa suaveolens* ähnlich. Ueber die Dauer der Bildung und die Grösse des Ertrages, den das Gemenge liefert, kann ich noch keine eigene Erfahrung angeben. Die grösste Menge von reinem Terpalkon, welches Wiggers nach 2 Jahren aus einem Pfunde Terpenthinöl erhielt, betrug eine Unze.

Wiggers hält es für rathsam, das Gemenge während der Zeit, dass die Krystalle sich fortbilden, in Ruhe zu lassen. Ich habe indess beobachtet, dass in der Flüssigkeit, in welcher das Wachsthum des Terpalkons nur noch äusserst langsam fortschritt, nach dem Abfiltriren der Krystalle, wobei beide Schichten sich von Neuem durchdrungen hatten, augenblicklich eine neue Krystallisation eintrat. Dieses scheint anzudeuten, dass beim Auskrystallisiren des Terpalkons beide Flüssigkeiten vollkommen gesättigt sind und also eine Auflösung beim Umschütteln nicht zu befürchten ist, sondern dadurch eine neue Bildung der Substanz verursacht wird, welche eine Uebersättigung der Flüssigkeit zur Folge hat. Um schöne Krystalle zu erhalten, ist natürlich Ruhe erforderlich. Aus einem Gemenge, in welchem die Krystallbildung während 4

Monaten ruhig fortgeschritten war, habe ich Individuen von 12^{mm} Länge erhalten.

Das Terpalkon bildet, wie man es unmittelbar aus dem Gemenge erhält, gelbliche Krystallkrusten, welche aus einzelnen, nach der obern Seite hin vollkommen ausgebildeten Individuen zusammengesetzt sind. Die Färbung, welche beim Stehen an der Luft noch zunimmt und ins Braune verläuft, rührt von einer Verunreinigung her; das reine Terpalcon ist vollkommen farblos. Um es in dem reinen Zustande zu erhalten, lässt man die Mutterlauge von den Krystallen abtropfen, und legt sie alsdann zwischen Fliesspapier, um sie so viel als möglich von den anhaftenden Flüssigkeitstheilchen zu befreien. Obgleich Wiggers vorschreibt, sie darauf in heissem Wasser aufzulösen, hat sich mir dieses Verfahren nicht als empfehlenswerth bewährt. Weil das Terpalkon wegen des immer noch anhangenden Oeles dem Wasser nur wenig Berührung bietet, ist, um es vollkommen aufzulösen, ein sehr anhaltendes Kochen erforderlich; dabei verflüchtigt sich aber mit den Wasserdämpfen theils eine grosse Menge des Terpalkons, theils wird durch die, wenn auch nur in unbedeutender Menge noch anhaftende Säure eine Zersetzung bewirkt, auf die ich ausführlich zurückkommen werde, und die auch durch einen Zusatz von Alkali nicht verhindert werden kann, weil die Säure durch die Oeltheilchen vor der Neutralisation geschützt wird. Ich habe daher die zerriebenen Krystalle in erwärmten Alkohol aufgelöst,

welcher das Terpalkon in so grosser Menge aufnimmt, dass nach dem Erkalten die heiss gesättigte Lösung zu einem krystallinischen Magma erstarrt. Die ausgeschiedene Krystallmasse pflegt schon farblos zu sein, während die braune Mutterlauge das anhängende Oel und die Säure zurückhält; nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man das Terpalkon vollkommen rein.

Das Terpalkon hat eine ausserordentliche Neigung zu krystallisiren und schiesst in ausgebildeten Krystallen unter Umständen an, wo andere krystallisirbare Körper nur in undeutlich krystallinischem Zustande erhalten werden. Eine gesättigte Lösung in Wasser, welche ich siedend in ein nicht zuvor erwärmtes Becherglas goss, überzog sich augenblicklich mit einer krystallinischen Haut, von welcher aus nach dem Innern des Gefässes wohl 8^{mm} lange Prismen anschossen, deren Wachsen man deutlich verfolgen konnte; und doch waren die Spitzen und die Seitenkanten vollkommen ausgebildet, während freilich die Seitenflächen der Prismen die bekannte Erscheinung unausgefüllter Räume zeigten.

Die Krystalle des Terpalkon's erscheinen als gerade geschobene vierseitige Prismen, welche an den Enden durch vier, gegen die Seitenflächen gesetzte Flächen zugespitzt sind. Gewöhnlich sind die kleineren, selten die grösseren Zuspitzungskanten gleichwinklig abgestumpft, womit Abstumpfungen

der kleineren Prismenkanten verbunden zu sein pflegen.

Hiernach gehören die Krystallformen einem orthorhombischen Systeme an, und die Zuspitzungsflächen werden als Flächen des primären Rhombenoctaeders gelten dürfen. Da die Flächen, welche hier für die des vertikalen Prisma genommen werden, verschiedene Dimensionsverhältnisse zeigen, so könnte es zweifelhaft scheinen, in welcher Richtung die Krystalle am Naturgemässesten zu betrachten seien. Da indessen die gewöhnlichste Verlängerung in der Richtung der Kante liegt, welche zu 102° 16′ bestimmt wurde, so wird es am passendsten sein, die Hauptachse derselben entsprechend anzunehmen. So erscheinen die beobachteten Flächen nach der Hausmann'schen Bezeichnungsweise als P, D,′ D, E und B.

Gemessen wurden mittelst des Reflexionsgoniometers folgende Winkel:

Der grössere Seitenkantenwinkel des primären Rhombenoctaeders = 135° 21.

Der kleinere Seitenkantenwinkel desselben = 124° 9′.

Die gegenseitige Neigung der Flächen des vertikalen Prisma (E gegen E) = 102° 16′.

Die gegenseitige Neigung der Abstumpfungsflächen der kleineren Seitenkanten (D gegen D) an der Spitze = 128° 36′.

Die Neigung der Flächen des primären Rhom-

benoctaeders auf die Flächen des vertikalen Prisma (P gegen E) = 127° 2′.

Aus diesen Messungen lassen sich folgende Werthe für die Winkel der Grundform und für die übrigen Neigungen ableiten:

Die grössere Seitenkante der Grundform (D′) = 135° 21.

Die kleinere Seitenkante (D) = 124° 9′.

Die Grundkante (E) = 74° 4′.

Die Winkel der rhombischen Basis (B′ und B) = 101° 45′ 48″ und 78° 14′ 12″.

Die gegenseitige Neigung der Flächen des primären Rhombenoctaeders an der Spitze = 105° 54′ 48″.

Die gegenseitige Neigung der Abstumpfungsflächen der grösseren Seitenkanten der Primärform (D′) an der Spitze = 118° 42′ 34″.

Die gegenseitige Neigung derselben an der Basis = 61° 17′ 26″.

Die gegenseitige Neigung der Abstumpfungsflächen der kleineren Seitenkanten der Primärform an der Spitze (D auf D) = 129° 14′ 36″.

Die gegenseitige Neigung derselben an der Basis = 50° 45′ 24″.

Die Neigung der Abstumpfungsflächen der grösseren Seitenkanten auf die Flächen der Grundform (D′ auf P) = 157° 38′ 47″.

Die Neigung der Abstumpfungsfläche der kleineren Seitenkante auf die Flächen der Grundform (D auf P) = 152° 4′ 28″.

Die Neigung der Flächen der Grundform auf die Flächen des vertikalen Prisma (P auf E) = 127° 2′ 26″.

Die Neigung der Abstumpfungsflächen der grösseren Seitenkanten der Grundform auf die der grösseren Kanten des vertikalen Prisma (D′ auf B′) = 120° 38′ 43″.

Die Neigung der Abstumpfungsflächen der kleineren Seitenkanten auf die der kleineren Kanten des vertikalen Prisma (D auf B) = 115° 22′ 42″.

Die Neigung der Flächen des vertikalen vierseitigen Prisma auf die Flächen, welche seine kleineren und grösseren Seitenkanten gleichwinklig abstumpfen (B′ auf E) = 140° 52′ 54″ und (B auf E) = 129° 7′ 6″.

Das Verhältniss der Hauptachse zu der grösseren und kleineren Nebenachse = 1 : 2,10806 : 1,68394. —

Die beobachteten Kombinationen sind folgende:

8 P. 4 E.

8 P. 4 E. 4 D.

8 P. 4 E. 2 B. 4 D.

8 P. 4 E. 2 B. 4 D′. 4 D.

Die letztere Kombination habe ich nur einmal beobachtet und zwar an einem Krystalle von eigenthümlicher Asymmetrie, indem seine obere Hälfte aus 4 P. 2 D′. 2 D besteht und vollkommen scharf ausgebildet ist, während auf der unteren sich nur 2 Flächen D befinden, welche als Zuschärfung eines kurzen durch 4 E und 2 B gebildeten Prisma erscheinen.

Mit dem über die Krystallisation des Terpalkon's soeben angeführten scheint sich eine von Bernhardi gegebene Beschreibung und Abbildung der von Trommsdorff untersuchten Krystalle (S. 4.) bei flüchtiger Betrachtung nicht reimen zu lassen. Nach seinen Worten sind diese „dem Pyroxen ziemlich analog gebildet"; die Abbildung stellt ein ziemlich kurzes durch 4 Flächen E und 2 B′ gebildetes Prisma dar, welches durch 4 P′ und 2 D′ an beiden Enden einseitig zugeschärft ist, wozu auf der hinteren Seite sich noch je 2 Flächen aus der Makrodiagonalzone gesellen. Bei Vergleichung der von Bernhardi angegebenen Winkel mit den von mir beobachteten stellt sich indessen heraus, dass wenn an einem Terpalkonkrystalle von der Kombination 8 P. 4 E. 4 D, bei welchem eine geringe Verlängerung sowohl in der Richtung der Hauptachse, als nach einer E Kante stattgefunden hat, die Hauptachse horizontal gehalten wird, so dass zugleich 4 P Flächen und 2 Flächen E, welche zusammen derselben vertikalen Hauptzone angehören, eine vertikale Stellung bekommen, genau die von Bernhardi abgebildete Form hervortritt. Alsdann stellen die P Flächen, welche bei richtiger Haltung an beiden Enden eine horizontale Kante bilden, mit den beiden zu derselben Zone gehörenden E Flächen, ein unregelmässiges sechsseitiges Prisma dar, während die 4 andern P Flächen an beiden Enden als einseitige Zuschärfungen auftreten und die beiden noch übrigen E Flächen als Abstumpfungen der D′

Kante erscheinen. Die 4 D Flächen stellen sich als der Makrodiagonalzone angehörend dar und können als D gelten. Auf diese Weise stimmen die von Bernhardi angegebenen Winkel hinreichend mit den von mir beobachteten überein.; so ist z. B. bei Bernhardi die Neigung von P′ auf die E Fläche (P auf v) = 136° 12′ 49″, sie entspricht bei richtiger Haltung der D′ Kante, für welche ich 135° 21′ gefunden habe. Die Neigung der P Flächen gegen E fand ich am Terpalkon zu 127° 2′; ihr entspricht bei Bernhardi die von B′ gegen eine E Fläche (o auf v) mit 126° 52′ 12″. — Zu der unrichtigen Betrachtungsweise wird ausser der häufig vorkommenden keilförmigen Verlängerung der Zuspitzung auch der Umstand beigetragen haben, dass bei geringer Verlängerung nach der Hauptachse oft 2 einander gegenüber liegende E Flächen (bei Bernhardi B′ (o)) mehr als die beiden andern erweitert sind, so dass sie als unregelmässige Achtecke erscheinen, während die andren niedrige Rechtecke bilden. Hat man Gelegenheit, die an einem Ende aufgewachsenen, nach einer Richtung hedeutend verlängerten Prismen zu sehen, die das Terpalkon am gewöhnlichsten bildet, so kann man über die Orientirung nicht länger zweifelhaft sein.

Den E Flächen der Terpalkonkrystalle entspricht ein ausgezeichneter Blätterdurchgang; weniger vollkommen sind sie nach B spaltbar. Der Glasglanz der Krystallflächen nähert sich auf den Spaltungsflächen dem Perlmutterartigen.

Der Habitus der Krystalle zeigte sich je nach dem Auflösungsmittel, aus welchem sie erhalten waren, auffallend verschieden. Die vollkommensten an beiden Enden ausgebildeten Krystalle erhielt ich durch das langsame Verdunsten einer kaltgesättigten Lösung in Alkohol, sie zeigen die Kombination 8P. 4E. 4D, wozu sich zuweilen noch 2B. gesellen. Die Hauptachse liegt horizontal und ist verlängert, so dass die Krystallisation einen prismatischen Typus trägt; gewöhnlich verbindet sich damit eine Verlängerung der horizontal liegenden Nebenachse. — Die in der Mischung von Terpentinöl, Salpetersäure und Alkohol entstehenden Krusten sind aus Individuen 8P. 4E. 4D zusammengesetzt, deren obere Hälfte vollkommen ausgebildet ist, aber meistens in der Weise, dass die Hauptachse horizontal liegt, und die flächenreichere Makrodiagonalzone nach oben gerichtet ist. Häufig sind die einzelnen Krystalle nur an einem Punkte verwachsen, so dass man sie fast unversehrt lostrennen kann; alsdann zeigen sie die Eigenthümlichkeit, dass an der nach Innen gerichteten Hälfte die beiden Dflächen fehlen, jedoch so, dass die 4Pflächen, welche die auf diese Weise entstandenen Dkanten einschliessen, eine deutliche Wölbung zeigen, wodurch sich das Streben, die Asymmetrie der Krystallisation wieder auszugleichen, zu erkennen giebt. — Zuweilen findet sich eine ungleichmässige Ausbildung der Primärflächen. In einer Mischung von Terpenthinöl und Salpetersäure

ohne Alkohol entstanden Krystalle, welche am Ende scheinbar nur durch eine Fläche zugeschärft waren, indem von den Flächen der Primärform Eine auf Unkosten der Andern so erweitert war, dass diese nur als Abstumpfungen ihrer Kombinationskanten mit den Flächen des Prisma erschienen. Auf ähnliche Art, aber in geringerem Maasse, war diese Fläche an Krystallen erweitert, welche aus den Lösungen des Terpalkon's in mässig concentrirten wässerigen Säuren erhalten waren. — Aus einer Lösung in heissem Wasser oder warmen Alkohol entstehen feine lange Prismen mit wohlausgebildeten Seiten- und Endflächen; beim Erkalten einer im Kochen gesättigten wässerigen Lösung schiessen gewöhnlich Nadeln an, welche keine ausgebildeten Flächen zeigen. —

Das durch Auskrystallisiren aus Wasser oder Alkohol erhaltene reine Terpalkon ist in kaltem Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ziemlich leicht löslich, von heissem Alkohol wird es in so grosser Menge aufgenommen, dass die Lösung beim Erkalten durch die schnelle Krystallisation erstarrt. Nach Blanchet und Sell (a. a. O.) wird es von 200 Theilen kalten und 22 Theilen kochenden Wassers gelöst. Mässig concentrirte wässerige Salzsäure löst es vollständig auf, Salpetersäure wirkt in der Kälte ebenfalls nur als Lösungsmittel, beim Erwärmen tritt bei einer gewissen Temperatur eine plötzliche Oxydation ein, welche durch eine heftige Entwickelung von Stickoxyd-

gas angedeutet wird, die noch nach dem Entfernen vom Feuer längere Zeit andauert. Von krystallysirbarer Essigsäure wird das Terpalkon in sehr reichlicher Menge gelöst, und krystallisirt beim Verdunsten unverändert heraus. Mit Schwefelsäurehydrat zergeht es zu einer zähflüssigen gelbrothen Masse von eigenthümlichem Geruche; wird diese erhitzt, so tritt Entwickelung von schwefliger Säure und Verkohlung ein. —

Das krystallisirte Terpalkon besteht, wie schon erwähnt, aus $C^{20} H^{22} O^6$. Es haben sich darin die Elemente des Terpenthinöls mit denen von 6 Atomen Wasser vereinigt. Von diesen sind aber die von 2 Atomen auf eine andere Weise als die übrigen gebunden; das Terpalkon schmilzt, wie Wiggers beschrieben hat, beim Erhitzen unter Entweichen von Wasserdämpfen, und eine milchweisse krystallinische Masse bleibt zurück, welche er zusammengesetzt fand aus:

	I.	II.	Aeqv.	berechnet.
C.	69,568	69,614	20	69,814
H.	11,712	11,653	20	11,598
O.	—		4	18,588

Ihre Zusammensetzung ist demnach $C^{20} H^{20} O^4$. Wiggers betrachtet sie, entsprechend seiner Ansicht über das krystallisirte Terpalkon als $C^{20} H^{16} + 4 H$. Aus jenen sind also beim Schmelzen 2 Atome Wasser entwichen.

Diese beiden Atome sind nach meinem Versu-

eben nur als Krystallwasser vorhanden, da sie schon beim Stehen über Schwefelsäure aus der Zusammensetzung des Terpalkon heraustreten. Wenn man einen durchsichtigen Krystall von diesem unter einer Glasglocke über Schwefelsäure liegen lässt, so verliert er bald Durchsichtigkeit und Glanz, und gewinnt ein porzellanartiges Ansehn; zuletzt ist er in eine Pseudomorphose von $C^{20} H^{20} O^4$ nach $C^{26} H^{22} O^6$ verwandelt. Die Richtigkeit dieser Erklärung bewies mir ein quantitativer Versuch. 0,9997 gr. reines, zerriebenes und über Chlorcalcium getrocknetes Terpalkon wurden unter einer Glasglocke über Schwefelsäure gestellt; das Gewicht nahm fortwährend ab und blieb endlich mit 0,9055 gr. constant: mithin waren 0,0942 gr. Wasser entwichen, 9,423 pC. entsprechend. Nach der Berechnung hätten 100 Theile krystallisirtes Terpalkon, um in $C^{20} H^{20} O^4$ umgewandelt zu werden, 9,464 verlieren müssen. — Diese Beobachtung rechtfertigt die Vermuthung, dass die von Blanchet und Sell untersuchte Substanz ursprünglich $C^{20} H^{22} O^6$ war, und dass dieses beim Trocknen sein Krystallwasser verloren hatte. (S. 5).

Den Schmelzpunkt des Terpalkon's geben Blanchet und Sell zu 150° an. Da ich zu wiederholten Malen beobachtet hatte, dass die lufttrockene Substanz bei einer Temperatur schmolz, welche 100° wenig überschritt, so glaubte ich dieses dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass bei dieser Temperatur das Terpalkon in seinem Krystallwas-

ser zerginge und vermuthete, dass das vom Krystallwasser befreiete in der That jenen höheren Schmelzpunkt besässe. Ich sog daher die geschmolzene Substanz in ein Haarröhrchen, wie sie beim Ausziehen der Glasröhren abfallen und erhitzte dieses langsam in einem Oelbade; aber auch auf diese Weise trat der Schmelzpunkt bei mehrmals wiederholten Versuchen schon bei 103° ein, der Erstarrungspunkt lag bei 91°. Es bleibt demnach unmöglich, den Widerspruch mit der Angabe von Blanchet und Sell aufzuklären, wenn nicht etwa ein Druckfehler — 150° statt 105° — anzunehmen ist? —

Wird geschmolzenes Terpalkon schnell abgekühlt und dabei der Zutritt von Feuchtigkeit abgehalten, (wie dieses am leichtesten in einem engen Proberöhrchen bewerkstelligt wird, welches man aussen mit Wasser abkühlt) so kehrt es nicht wieder in den krystallinischen Zustand zurück, sondern bildet nach dem Erkalten eine durchsichtige zähe Masse. Ungestört und vor zutretender Feuchtigkeit geschützt, verharrt es in diesem Zustande mehrere Tage lang; wird es aber mit einem spitzen Gegenstande berührt, so geht von dem berührten Punkte der Anfang einer concentrisch strahligen Krystallisation aus, welche sich allmälig durch die ganze Masse fortsetzt. Erwärmung auf 36°, so wie Zutritt von Feuchtigkeit bewirken ebenfalls die Rückkehr in den krystallinischen Zustand, ein blosses Anhauchen reicht hin, um eine dünne Schicht

amorphen Terpalkon's krystallisiren zu lassen. Ebenso wirken Dämpfe von Aether und Alkohol, am auffallendsten aber ein Tropfen Wasser, Alkohol oder Aether.

Die von Heldt gegebene Erklärung eines ganz ähnlichen Verhaltens des Sontonin's scheint mir auch auf das Terpalkon zu passen. Nach seiner Ansicht stehen in der nicht krystallisirenden Masse die gegenseitigen Attractionskräfte der Molecule mit der Krystallisationskraft in vollkommenem Gleichgewichte, so dass dadurch die Molecüle die Beweglichkeit verloren haben, welche für sie Bedingung ist um der Anregung der Krystallisationskraft folgen zu können; wenn aber durch die Berührung mit Substanzen, welche die Neigung haben, die Masse aufzulösen, dieses hinzutretende Vereinigungsstreben das Gleichgewicht gestört hat, so wird hierdurch die Spannung aufgehoben, und die Molecüle folgen nun der Krystallisationstendenz. Diese Ansicht wird durch die Thatsache unterstützt, dass, während das Wasser, in welchem das Sontonin unlöslich ist, auf dieses im amorphen Zustande nicht wirkt, in dem grossen Vereinigungsstreben des entwässerten Terpalkon's zum Wasser der Grund liegt, warum dieses durch die Feuchtigkeit besonders kräftig in den krystallinischen Zustand zurückgeführt wird.

Die Begierde, mit welcher das von Krystallwasser befreiete Terpalkon die Feuchtigkeit der Luft aufnimmt, ist sehr gross. Ein schnelles Umrüh-

ren, wie es bei dem Trocknen über Schwefelsäure nöthig war, reichte hin, um eine bedeutende Gewichtszunahme zu verursachen. Bei der Wiederaufnahme von Wasser erleidet es eine so grosse Ausdehnung seiner Masse, dass nicht nur Proberöhren von dünnem Glase, in denen es geschmolzen war, mit Leichtigkeit dadurch gesprengt werden, es war sogar im Stande, einen kleinen Porzellantiegel von mässig dicken Wänden mitten auseinander zu sprengen.

Nach Blanchet und Sell fängt das Terpalkon ohne Krystallwasser zwischen 150° und 155° an zu sieden und verflüchtigt sich unzersetzt und vollständig. Diese Verflüchtigung findet in dieser Weise jedoch nur in einem offenen Gefässe statt; in einer Retorte sublimirt das Terpalkon nur so lange, als beim Steigen der Temperatur ein Luftstrom unterhalten wird, nachher sieht man das entwickelte Gas innerhalb des Bauches der Retorte zu kleinen Krystallflitterchen krystallisiren, welche theils in rotirender Bewegung erhalten werden, theils in die siedende Flüssigkeit zurück fallen. Eine Vermehrung des Sublimats findet dabei nicht statt, es kriecht aber die geschmolzene Masse in dem Grade an den Wänden in die Höhe, dass sie sich bis tief in den Hals der Retorte hinabzieht. Wasserhaltiges Terpalkon zum Sieden erhitzt, sublimirt anfangs in schönen langen Nadeln, doch ebenfalls nur, so lange sich Wasserdämpfe entwickeln. Wird aber vermittelst des Tubulus der

Retorte anhaltend Wasserdampf hinzugeleitet, so dauert die Verflüchtigung fort, indem alsdann die Wasserdämpfe auf dieselbe Weise wirken, wie beim Erhitzen in einer offenen Schale der anhaltende Luftstrom. — Auch beim Kochen einer wässerigen Lösung verflüchtigt sich eine ansehnliche Menge Terpalkon, welche in dem abdestillirten Wasser durch eine unten anzugebende Reaction leicht aufgefunden werden kann.

Der Angabe von Blanchet und Sell, dass das Terpalkon in einer Lichtflamme ohne zu brennen sich verflüchtige, muss ich entschieden widersprechen; es brennt mit leuchtender, russender Flamme, sobald man nur den Versuch so anstellt, dass durch eine wirkliche Zerstörung sich brennbare Kohlenwasserstoffe bilden können. —

Wir haben gesehen, wie von den 6 Atomen H, welche in dem Terpalkon angenommen werden können, nur 4 seiner eigentlichen Constitution angehören. Es wird nun gezeigt werden, dass von diesen wieder 3 auf eine besondere Art gebunden sind, so dass sie auf eine eigenthümliche Weise ausgeschieden werden können, während eine Verbindung $C^{20} H^{17} O$ zurückbleibt.

Diese Verbindung bildet ein flüchtiges Oel, für welches wir den Namen Terpinol vorschlagen. Wiggres erhielt dasselbe, als er, die Darstellung einer Jodwasserstoffverbindung beabsichtigend, das Terpalkon mit einer concentrirten Jod-

wasserstofflösung erwärmte. Als die Temperatur auf 100° gestiegen war, hatte sich aus dem Terpalkon eine farblose auf der Flüssigkeit schwimmende Oelschicht gebildet; dieses wurde abdestillirt, durch mehrmalige Destillation mit Wasser gereinigt, und durch Chlorcalcium entwässert. Das Resultat der Analyse war:

	I.	II.	III.	Aequiv.	berechn.
C.	83,163	83,03	82,65	20	82,798
H.	11,658	11,70	11,58	17	11,692
O.	—	—	—	1	5,511

Hiernach kann dieser Körper als $C^{20} H^{17} O$ oder $C^{20} H^{16} + \dot{H}$ angesehen werden. Es lässt sich nicht einsehen, auf welche Weise der Jodwasserstoff, als solcher, Einfluss auf die Entstehung des Terpinols gehabt hat; in dem Folgenden werde ich zeigen, wie er in der That nicht erforderlich ist, um dasselbe hervorzubringen.

Als ich, um reines Terpalkon darzustellen, die in der Mischung von Terpenthinöl, Salpetersäure und Alkohol entstandenen Krystalle, nachdem sie durch Fliesspapier so viel als möglich von der sauren Mutterlauge befreit waren, nach der Vorschrift von Wiggers in siedendem Wasser auflösen wollte, bemerkte ich, dass die entweichenden Dämpfe einen starken brennenden Geruch besassen, welcher von demjenigen der unreinen Krystalle wesentlich verschieden war und von einem flüchtigen Oele herrührten, von dem ich durch Abkühlen eine beträchtliche Menge erhielt. Ich

bemerkte bald, dass der Grund der Entstehung desselben die Gegenwart der geringen Menge von freier Säure war, welche den Terpalkonkrystallen noch anhaftete, und machte so die Entdeckung, dass das reine Terpalkon durch das Kochen mit Wasser, dem eine geringe Menge von irgend einer freien Säure zugesetzt ist, in dieses Oel übergeführt wird, welches sich mit dem durch die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Terpalkon von Wiggers erhaltenen, identisch zeigte. Fügt man zu der heissen Lösung des Terpalkon's in Wasser einen Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, so scheint augenblicklich keine Einwirkung vorzugehen, wird aber die Flüssigkeit von neuem erhitzt, so trübt sie sich und der charakteristische Geruch des Terpinols tritt auf; beim Kochen wird sie wieder klar und das Terpinol verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Von den stärkeren Säuren ist die geringste Spur hinreichend, um unbegränzte Mengen Terpalkon in Terpinol umzuwandeln. Ich löste 11 Gramme vollkommen reines Terpalkon in siedendem Wasser — auch nicht der geringste Geruch von Terpinol war dabei zu bemerken — und fügte einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu; das sich bildende Terpinol wurde abdestillirt und als davon nichts mehr überging, der Inhalt des Kolbens langsam verdunsten lassen: es waren kaum noch Spuren zurückgebliebenen Terpalkon's zu erkennen. Mit welcher Leichtigkeit das Terpalkon in Terpinol über-

geführt wird, geht daraus hervor, dass in Flüssigkeiten, welche blauem Lakmuspapier keine deutliche Röthung mehr ertheilen, beim Kochen mit Terpalkon durch den Geruch des Terpinols die Anwesenheit der freien Säure noch mit Sicherheit erkannt werden kann. Umgekehrt wird durch das Kochen mit verdünnten Säuren die Gegenwart des Terpalkon's nachgewiesen.

In geringerem Maasse üben auch organische Säuren, (Essigsäure, Weinsäure, Benzoesäure) ja selbst schweflige Säure diese Wirkung aus, nur dass man mit diesen das Erhitzen längere Zeit fortsetzen muss, bis die Einwirkung eintritt. Saure Salze verhalten sich genau wie die freien Säuren, mit saurem schwefelsaurem Kali tritt sogleich, mit zweifach weinsaurem Natron nach längerem Kochen die Bildung des Terpinols ein. Versuche, ob auch Kohlensäure und Borsäure auf das Terpalkon wirken, gaben jedoch ein negatives Resultat. —

Das auf diese Weise dargestellte Terpinol besitzt die von Wiggers angegebenen Eigenschaften. Sein Geruch ist, namentlich in grösserer Verdünnung lieblich, dem der Hyazinthe ähnlich; sein Siedepunkt lag bei 168°, das spezifische Gewicht fand ich zu 0,852.

Um ein reines Präparat zur Analyse zu bekommen, war ich besonders bemüht eine Verunreinigung durch mit übergegangenes Terpalkon zu verhüten. Ich löste desshalb reines Terpalkon in einem Destillirkolben in reinem Wasser vollkom-

mehl auf, fügte einige Tropfen Salzsäure hinzu, erhitzte bis zur Abscheidung des Oeles und verband alsdann den Kolben mit einem Kühlrohre. Das übergegangene Oel wurde darauf noch einmal mit Salzsäure enthaltendem Wasser destillirt, sodann durch Chlorcalcium entwässert und von dem aufgelösten Theile desselben im Oelbade abdestillirt. Das bei einem constanten Siedepunkte von 168° übergegangene wurde der Analyse unterworfen.

I. 0,2668 gr. mit Kupferoxyd und nachher darübergeleiteten Sauerstoff verbrannt, lieferten 0,810 Kohlensäure und 0,2830 Wasser.

II. 0,1245 gr. auf gleiche Weise verbrannt gaben 0,3787 Kohlensäure und 0,1305 Wasser.

III. 0,3322 gr. lieferten 1,0195 Kohlensäure und 0,3463 Wasser. Dieses entspricht in Prozenten:

	I.	II.	III.	Aequiv.	berechn.
C.	82,946	83,099	83,791.	20	82,835
H.	11,752	11,779	11,576.	17	11,693
O.	—	—	—	1	5,472

Die zu der Analyse III. verwandte Substanz war gegen das Ende der Destillation übergegangen, als der Siedepunkt zu steigen begann, daher erklärt sich der grössere Kohlenstoffgehalt. Die Identicität mit der Wiggers'schen Verbindung ist jedoch durch die beiden ersten Analysen vollkommen erwiesen. —

Dass auf die von Wiggers befolgte Weise keine Jodwasserstoffverbindug erhalten werden konn-

te, ist nach dem über die Bildung des Terpinols Mitgetheilten erklärt worden. Aus dem Folgenden wird sich aber ergeben, dass auf anderem Wege Verbindungen dargestellt werden können, in die ein Salzbilder eingetreten ist.

Wiggers führt eine flüssige Verbindung $C^{20}H^{17}Cl$ an, welche entstehen soll, wenn man trocknes Chlorwasserstoffgas auf Terpalkon strömen lässt. Er beschreibt, wie es mit so grosser Heftigkeit absorbirt wurde, dass das Terpalkon in Folge der Erhitzung schmolz; als er die Einwirkung für beendigt hielt, hatte sich das Ganze in zwei Schichten getheilt, von denen die untere aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Wasser bestand, die obere, mit Wasser gewaschen und destillirt, bildete ein leicht bewegliches, farbloses Oel. Gehörig mit Chlorcalcium entwässert gab es bei der Analyse folgendes Resultat:

	I.	II.	Aequiv.	berechn.
C.	67,87	68,96	20	69,646
H.	10,11	10,02	17	9,834
Cl.	19,72	—	1	20,020
	97,70			100,000

Um diese Verbindung weiter untersuchen zu können, liess ich trocknes und gewaschenes Chlorwasserstoffgas durch reines Terpalkon strömen, womit ich ein cylindrisches Gefäss angefüllt hatte. Die Einwirkung des Gases gab sich sogleich durch das Zergehen des Krystallpulvers zu erkennen, die Masse erhitzte sich, doch nicht in dem Maasse, dass

mag das Schmelzen allein der Einwirkung der Wärme hätte zuschreiben können, und nach einiger Zeit bildete das Ganze eine leicht bewegliche, bräunlich gefärbte Flüssigkeit. Als diese beim Abnehmen der Einwirkung des Chlorwasserstoffes wieder erkaltete, fing ein krystallinischer Körper an, sich auszuscheiden, der bald das Gefäss in dem Maasse anfüllte, dass das Gas sich nur mit Mühe einen Durchgang bahnen konnte. Ich stellte daher das Gefäss in warmes Wasser, wodurch die Masse wieder flüssig erhalten wurde. Als aber nach mehreren Tagen bei fortgesetztem Einleiten von Chlorwasserstoff die Menge des beim Erkalten flüssig bleibenden Theiles nicht sichtbar zunahm, und sich in dem Perlmutterglanze der krystallinischen Masse eine deutliche Verschiedenheit von dem Terpalkon zu erkennen gab, so reinigte ich einen Theil davon durch Pressen zwischen Fliesspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol, woraus sie sich in sehr dünnen, langen Blättern von ausgezeichnetem Perlmutterglanze ausschied. Diese besassen im trocknen Zustande einen eigenthümlichen, etwas moderartigen Geruch, der dem der Wiggers'schen flüssigen Chlorverbindung ähnlich war, sich aber von dem der festen Verbindung von Chlorwasserstoff mit Terpenthinöl wesentlich unterschied, welche sich ausserdem wegen ihrer eigenthümlichen Zähigkeit mit diesem spröden, beim Zerreiben stark electrisch werdenden Körper nicht verwechseln lässt.

Als ich das Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol so lange fortgesetzt hatte, bis die Lösung nicht mehr sauer reagirte, unterwarf ich die Substanz der Analyse.

0,1680 gr. verbrannte ich in einer Röhre mit Aetzkalk, löste den Inhalt in verdünnter Salpetersäure und setzte $\dot{Ag}\ddot{N}$ hinzu. Ich erhielt so 0,236 gr. Quecksilber.

2,196 gr. mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt lieferten 0,4625 Kohlensäure und 0,1725 Wasser. — Dies entspricht in Prozenten:

		Aequiv.	berechn.	$\dot{C}l\dot{H}$ Citronöl
C.	57,085	20	57,475	57,78
H.	8,719	18	8,603	8,81
Cl.	34,457	2	33,922	33,38
	100,261		100,000	99,97

Diesem Körper kommt mithin die empirische Formel $C^{20}H^{18}Cl^2$ zu, und, wie sich aus der zur Vergleichung angeführten Analyse von Blanchet und Sell ergiebt*), ist er mit der von Diesen wie von Dumas**) analysirten festen Chlorwasserstoffverbindung des Citronöls isomer. Von dieser zeigt er jedoch in seinen äusseren Eigenschaften einige Verschiedenheit; ich erhielt ihn stets in feinen, langen Blättern, jene aber in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirt; die Chlorverbindung des Citronöls ist in Alkohol wenig löslich, während die

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. 6.

**) Ann. de Ch. et de Phys. 52.

aus Terpalkon gebildete sich in kaltem Alkohol von 80 pC. in sehr beträchtlicher Menge auflöst. Auch in dem Schmelzpunkte unterscheiden sich beide; Blanchet und Sell geben den der Citronölverbindung zu 43° an, den des Chlorwasserstoff-Terpalkon's fand ich bei 50°, den Erstarrungspunkt bei 46°.

Diese Verbindung entsteht ebenfalls, wenn man Chlorwasserstoff in Terpinol leitet. Dasselbe nimmt dabei eine schöne amethystrothe Farbe an, und wenn diese den höchsten Grad der Intensität erreicht hat, scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, welcher, beim Abkühlen des Gefässes, dessen ganzen Inhalt bis auf eine niedrige, auf dem Boden befindliche Schicht von einer wässerigen Lösung von Chlorwasserstoff, erstarren macht. Presst man die krystallinische Masse zwischen Fliesspapier und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol, so erhält man einen schön krystallisirten Körper, der sich in keiner Beziehung von dem durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Terpalkon erhaltenen unterscheidet. Von ihrer Identicität überzeugte mich die Bestimmung des Chlorgehalts, 0,149 gr. Substanz lieferten 0,213 Chlorsilber, entsprechend 35,236 pC. Chlor. — Um diese Chlorverbindung hervorzubringen ist es hinreichend, dass Terpinol mit mässig concentrirter Salzsäure zu mischen oder Terpalkon darin aufzulösen; sie erscheint alsbald als krystallinische Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit.

Diese Chlorverbindung, mag sie aus Terpalkon oder Terpinol erhalten sein, zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkohol oder Wasser indem Salzsäure frei wird. Beim Kochen mit Wasser geht ihr eigenthümlicher Geruch allmälig in den des Terpinols über; dass sie bei fortgesetztem Kochen wirklich in dieses und freie Salzsäure zerlegt wird, bewies mir ein directer Versuch. Eine gewogene Menge der Chlorverbindung wurde mit Wasser in einem Kolben zum Sieden erhitzt, der mit einem Korke verschlossen war, in welchem sich eine lange, oberhalb des Korkes in einen stumpfen Winkel gebogene, Glasröhre eingefügt befand; indem diese abgekühlt wurde, mussten alle entweichenden Dämpfe sich condensiren und in den Kolben zurück fliessen. Als das Kochen in diesem Apparate mehrere Tage hindurch fortgesetzt war, wurde der Kolben mit einem Kühlrohr verbunden, und zu seinem Inhalte reiner gepulverter Marmor gefügt; auf diese Weise wurde die freigewordene Säure gebunden, das gebildete Oel aber abdestillirt. Das letztere zeigte sich als unzweideutiges Terpinol; das im Kolben gebildete Chlorcalcium wurde durch Ag N zersetzt und so aus 0,525 gr. angewandter Substanz 0,673 gr. Chlorsilber erhalten, entsprechend 31,69 pC. Chlor. Da bei einem so rohen Versuche eine 2,23 pC. betragende Abweichung von der Berechnung als innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler liegend betrachtet werden darf, so halte ich es hiernach für erwie-

sen, dass die Chlorverbindung bei dem Kochen mit Wasser ihren Chlorgehalt vollständig verliert, indem gleichzeitig Terpinol und Chlorwasserstoff gebildet wird.

Dieser Umstand erklärt zur Genüge, in welcher Beziehung die krystallinische Chlorverbindung zu der von Wiggers dargestellten Flüssigkeit steht. Dieser hat die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf das Terpalkon nicht lange genug fortgesetzt, um die ganze Masse in die feste Form überzuführen; bei der Destillation mit Wasser ist alsdann der Chlorwasserstoffgehalt zum Theil in Freiheit gesetzt, und so ein Gemenge von Terpinol mit der Chlorverbindung entstanden. Dass dessen Analyse bis auf 3,30 pC. mit der Formel $C^{20}H^{17}Cl$ übereinstimmt, scheint mir nur dem Zufall zugeschrieben werden zu müssen. Eine Probe der Flüssigkeit, die mir Herr Dr. Wiggers mitgetheilt hatte, reagirte an sich neutral, gab aber beim Kochen mit Wasser eine bedeutende Menge Salzsäure an dieses ab.

Es scheint mir eine der Chlorverbindung entsprechende Jodwasserstoffverbindung des Terpalkons zu existiren. Meine Bemühungen, sie rein darzustellen, scheiterten indessen theils an den Schwierigkeiten, welche sich der Darstellung reinen Jodwasserstoffgases entgegenstellen, theils an einer leichten Zersetzbarkeit, durch die sie die Chlorverbindung noch zu übertreffen scheint. Ich halte es für überflüssig, die Einzelheiten meiner Versu-

che hier aufzuführen und will nur bemerken, dass sowohl durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in Terpalkon, wie durch Vermischen desselben mit flüssiger Jodwasserstoffsäure, ein ölartiger Körper entsteht, der einen sehr bedeutenden Jodgehalt zu erkennen giebt, beim Destilliren aber vollständig zersetzt wird. — Auch wenn die Chlorverbindung für sich destillirt wird, tritt eine tiefer greifende Zersetzung ein. Als ich die Wiggers'sche Flüssigkeit in einem Oelbade destillirte, entwickelte sich eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffgas. Nachdem die Destillation mehrmals wiederholt worden, und das letzte Destillat durch Aetzkalk von dem beigemengten Chlorwasserstoffgase gereinigt war, bildete dieses ein leicht bewegliches stark lichtbrechendes Oel von erfrischendem, dem Rosmarinöl ähnlichen Geruche. Von demselben lieferten 0,1905 gr. bei der Analyse 0,6115 Kohlensäure und 0,2045 Wasser, entsprechend in Procenten

		Aequiv.	berechnet
C.	87,787	20	88,27
H.	11,911	16	11,73
	99,698		100,00

Es ist somit ein den Kamphenen isomeres Oel; beim Sättigen mit Chlorwasserstoff entsteht daraus keine feste Verbindung, und eben so wenig erhielt ich durch Vermischen mit Salpetersäure und Alkohol daraus Terpalkon. — Auch aus dem Terpalkon entsteht ein zu den Kamphenen gehörendes Oel, indem das letzte der in demselben mit $C^{20}H^{16}$

verbundenen Wasseratome, welches im Terpinol zurückblieb, jenem durch kräftige Mittel entzogen werden kann. Aetzkalk ist zwar in der Wärme sowohl auf Terpalkon als auf Terpinol ohne Wirkung; wird indessen vom Krystallwasser befreites Terpalkon mit verglaster Phosphorsäure erhitzt, so destillirt eine Flüssigkeit über, welche auch nach dem Erkalten flüssig bleibt, aber noch Terpalkon beigemischt enthält. Nach fünfmal wiederholter Destillation erhielt ich ein dem durch die Zersetzung der Chlorverbindung entstandenen Kamphene sehr ähnliches Oel, von welchem bei der Verbrennung 0,1975 gr. 0,6315 Kohlensäure und 0,2125 Wasser gaben, d. h. in Procenten berechnet:

C.	87,899
H.	11,940
	99,839

Leider erhielt ich von dieser Substanz nur so viel als zur Analyse hinreichte, sodass ich mit ihr keine weitere Versuche anstellen konnte; doch vermuthe ich, dass sie sich, wie in der Zusammensetzung, so auch in jeder andern Beziehung als mit dem im Vorhergehenden beschriebenen Kamphene übereinstimmend erwiesen haben würde. —

Nach dem in dem Obigen Mitgetheilten scheint mir das Terpalkon auf eine ganz andere Weise aufgefasst werden zu müssen, als es durch die beiden Ansichten geschehen, die sich bisher über seine Natur geltend gemacht haben. Schon an sich müs-

sen diese freilich bei genauerer Betrachtung unhaltbar erscheinen; denn wenn man einmal das Terpalkon, wie es der Name Terpenthinkampfer ausdrückt, zu den sog. Stearoptenen hat rechnen wollen, so ist dabei übersehen worden, dass während diese sämmtlich als unmittelbare Produkte der Vegetation gleichzeitig mit einem flüchtigen Oele vorkommen, das Terpalkon sich niemals in frischem Terpenthinöl, auf welches keine künstliche Einwirkung stattgefunden, vorfindet. Dass in allen Fällen, wo seine Bildung eingetreten war, das gleichzeitige Auftreten einer Säure beobachtet ist, deutet auf eine verwickeltere Entstehungsweise hin. Wollte man dennoch das Terpalkon unter die Stearoptene rechnen, so würde doch nur ein Name gewonnen, über sein eigentliches Wesen aber kein Aufschluss erlangt sein. — Diesen hat man dadurch zu erhalten gehofft, dass man es als das Hydrat des Terpenthinöls betrachtet und ihm desshalb die Formel $C^{26}H^{16} + 6\dot{H}$ gegeben, ohne Krystallwasser bestände es aus $C^{20}H^{16} + 4\dot{H}$, das Terpinol träte als $C^{20}H^{16} + \dot{H}$ auf. So lange wir uns aber zu der jetzt bestehenden Theorie der chemischen Proportionen bekennen, nach welcher „zwei zusammengesetzte Atome nur dann zusammentreten, wenn sie den elektronegativen, seltener den elektropositiven Bestandtheil, gemeinschaftlich haben" (Berzelius), können wir nicht eine Ansicht zulassen, welche das Wasser eine Verbindung mit einem vollkommen indifferenten Kohlenwasserstoff eingehen lässt; so lange

wir unter einem Hydrate einen Körper verstehen, in welchem sich eine Sauerstoffverbindung mit einem oder mehreren Atomen Wasser verbunden hat, liegt in dem Begriff eines „Terpenthinölhydrates" der gröbste Widerspruch. Die Erfahrung lehrt unzweideutig, dass das Wasser als solches nur mit einem oxydirten Körper eine Verbindung in festen Verhältnissen eingehen kann; es ist das sog. Chlorhydrat der einzige bekannte Fall, wo ein Körper ohne Sauerstoffgehalt sich mit Wasser verbunden hat. Und auch hier haben wir es vielleicht nur mit Krystallwasser zu thun; wie streng man aber dieses von eigentlichem Constitutionswasser zu unterscheiden hat, zeigt ja gerade das Terpalkon auf so entschiedene Weise. Wir neigen uns daher zu einer Ansicht hin, welche die Elemente des Terpenthinöls mit denen der Wasseratome zu einem neuen Körper zusammengetreten glaubt, der mit dem Terpenthinöl in keinem engeren Zusammenhange steht, als dass dieses einen Theil des zu seiner Entstehung nöthigen Materials geliefert hat. Dass hiernach die grosse Affinität, welche Sauerstoff und Wasserstoff im Wasser bindet, aufgehoben ist, um einen Körper zu bilden, in dem beide Elemente neben einander gelagert sind, ohne dass die neue Verbindung sich durch ein grosses Verwandtschaftsstreben auszeichnet, ist keine so isolirte Erscheinung, als die des Hydrates eines unoxydirten Körpers sein würde. Die unorganische Chemie liefert ein ausgezeichnetes Beispiel dieser

Art, indem die Cyansäure sich die Elemente des Wassers aneignet und zwar mit einer Explosionen erregenden Heftigkeit, um einen so indifferenten Körper wie das Cyamelid zu bilden!

Dass in allen Fällen das Terpalkon in Gegenwart einer freien Säure auftritt, weist ausserdem darauf hin, dass seine Entstehung nicht allein auf einer einfachen Aufnahme von Wasser beruht und lässt uns, wie schon erwähnt, ahnen, dass es das Endprodukt eines verwickelten Vorgangs ist. Dass bei der künstlichen Bereitung das Vorhandensein des Alkohol's nicht von wesentlicher Bedeutung ist, ergiebt sich daraus, dass ich aus einer Mischung von Terpenthinöl mit Salpetersäure ohne Alkohol ebenfalls Krystalle von Terpalkon erhalten habe. Der Alkohol wird wohl nur als Beförderungsmittel für die Durchdringung beider Substanzen dienen. —

Um eine Einsicht über das Verhältniss zu erlangen, welches zwischen den Körpern stattfindet, welche wir in dem Vorhergehenden kennen gelernt haben, und über die Art und Weise urtheilen zu können, wie in ihnen die einzelnen Elemente zusammengesetzt sind, scheinen mir insbesondere zwei Punkte ins Auge gefasst werden zu müssen: die Entstehungsweise des Terpinols und die Verhältnisse der Chlorverbindung.

Obgleich der Vorgang, welcher bei der Bildung des Terpinols stattfindet, sehr einfach zu sein scheint, indem dabei nur 3 Atome Wasser

aus dem Terpalkon austreten, so kann er doch keineswegs denen an die Seite gesetzt werden, welche unzweifelhaft durch ein starkes Vereinigungsstreben zum Wasser bewirkt werden. Hierfür liefert das Verhalten des Terpalkons zur Phosphorsäure den gültigsten Beweis, welche, wie wir gesehen haben, kein Terpinol bildet, sondern sich mit sämmtlichen Wasseratomen verbindet und einen Kohlenwasserstoff zurücklässt (S. 36). Wir haben vielmehr, da die geringste Spur einer stärkeren Säure hinreicht, um eine unbegränzte Menge Terpalkon in Terpinol umzuwandeln, in diesem Vorgange scheinbar ein neues Beispiel katalytischer Wirkungsweise kennen gelernt, wenn wir nämlich auf diese Weise alle diejenigen Fälle bezeichnen, wo eine chemische Thätigkeit durch die Gegenwart eines Körpers bedingt wird, ohne dass dabei an diesem selbst eine Veränderung vorgeht. Wenn wir aber nicht eher zu der Annahme einer solchen Wirkungsweise schreiten, als wenn alle Versuche, einen Vorgang durch bekannte chemische Kräfte zu erklären, gescheitert sind, so glaube ich auch hier, nicht durch eine solche Annahme jeden Versuch, die Bildung des Terpinols zu erklären, zurückweisen zu dürfen. Meiner Ansicht nach beruht diese auf einem Vorgange, welcher demjenigen sehr ähnlich ist, welcher bei der Aetherbildung stattfindet. In beiden Fällen sind nicht nur die Resultate ganz analog — indem ja auch die Umwandlung des Alkohol in Aether auf dem Austreten von

Wasser beruht — auch in der Eigenthümlichkeit der Vorgänge selbst tritt eine Analogie hervor. Wie bei der Aetherbereitung die Schwefelsäure unverändert zurückbleibt und unendliche Mengen Alkohol in Aether zu verwandeln fähig ist, und so nur durch ihre Gegenwart zu wirken scheint, während doch der Vorgang in der Weise stattfindet, dass das gebildete zweifach schwefelsaure Aethyloxyd wieder in Säure und Aether zerfällt, so glaube ich auch, dass die Bildung des Terpinols darauf beruht, dass anfangs eine Verbindung mit der hinzugefügten Säure entsteht, welche aber beim Erhitzen wieder in Terpinol und freie Säure zerfällt, die nun auf eine neue Menge Terpalkon einwirkt. Zwar ist es mir nicht gelungen, eine solche Verbindung von $C^{20} H^{17} O$ mit einer Sauerstoffsäure darzustellen, und so die Richtigkeit dieser Ansicht ausser Zweifel zu setzen; die Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, sind sämmtlich an dem Umstande gescheitert, dass die Säuren bei gewöhnlicher Temperatur auf das Terpalkon keine Wirkung äussern, während beim Erhitzen die Umsetzung sogleich weiter schreitet und Terpinol gebildet wird. Eben so wenig gaben Versuche, den schwefelweinsauren Salze entsprechende Verbindungen hervorzubringen, das gewünschte Resultat *). Aber dennoch bin ich über-

*) Aus dem Terpalkon bringt concentrirte Schwefelsäure, unter Entziehung von Wasser, Terpinol hervor;

zeugt, dass zur Erklärung der Bildung des Terpinols derartige Verbindungen als Zwischenstufen angenommen werden müssen. Dass man die Verbindungen des Aethyloxyd's mit Säuren, und namentlich die mit Schwefelsäure, darstellen kann, hat seinen Grund in dem Umstande, dass diese von der Temperatur, bei der sie gebildet werden, bis zu derjenigen, die sie wieder zerlegt, eine lange Reihe von Temperatur-Graden durchlaufen müssen. Bei der Bildung des Terpinols liegen aber diese beiden Temperaturen einander so nahe, dass wir es nicht in der Gewalt haben, das Gemenge von Terpalkon und freier Säure auf der ersteren lange genug zu erhalten, um die entstandene Verbindung fixiren zu können.

Eine kräftige Stütze erhält diese Ansicht durch das Verhalten der Chlorverbindung. Wir haben oben gesehen, dass aus ihr beim Kochen mit Wasser ebensowohl Terpinol entsteht, als wenn man die Lösung des Terpalkons in Wasser mit Salzsäure destillirt. Sie verdankt also ihre dauernde Existenz nur dem Umstande, dass ihre Bereitung auf andere Weise geschehen kann, als unter den Umständen, durch welche die Darstellung der Verbindungen mit Sauerstoffsäuren vereitelt wird. Indem wir aber durch sie bewiesen haben, dass das Terpalkon in der That Nei-

---

dieses bildet mit ihr eine gelbrothe Masse, welche, mit Ba Ċ gesättigt, kein auflösliches Barytsalz liefert.

gung hat, Verbindungen mit Säuren hervorzubringen, und dass eine solche wirklich bestehende Verbindung, unter den Umständen, welche das Zerfallen der hypothetischen Verbindungen bewirken, wie diese in freier Säure und Terpinol zerfällt, so glaube ich, meine Ansicht über die Entstehung des Letzteren für alle Fälle begründet zu haben.

Der Zusammenhang, in welchem die Chlorverbindung mit Terpinol und Terpalkon steht, zeigt aber ferner, dass zwischen Beiden eine innige Beziehung stattfindet und dass sie nicht, wie z. B. Terpenthinöl und Terpalkon, nur genetisch mit einander verknüpft sind. Wenn wir ihre Zusammensetzung mit dem Umstande zusammenhalten, dass aus Beiden durch Chlorwasserstoff dieselbe Chlorverbindung hervorgebracht wird, so erscheinen sie in ähnlichem Verhältnisse, in welchem die unorganischen Oxyde zu ihren Hydraten stehen.

Man könnte sich hiernach verleiten lassen, das Terpinol als das Oxyd eines Radikales $C^{20}H^{17}$ und das Terpalkon als dessen Hydrat zu betrachten; die Chlorverbindung würde den sog. sauren Haloidsalzen entsprechen. Zur leichteren Uebersicht möge hier eine Zusammenstellung der aus den verschiedenen Betrachtungsweisen hervorgehenden Formeln ihren Platz finden:

$C^{20}H^{22}O^6 = C^{20}H^{16} + 6\dot{H} = C^{20}H^{17}O + 3\dot{H} + 2aq.$

$C^{20}H^{20}O^4 = C^{20}H^{16} + 4\dot{H} = C^{20}H^{17}O + 3\dot{H}$

$C^{20}H^{17}O = C^{20}H^{16} + \dot{H} = C^{20}H^{17}O$

$C^{20}H^{18}Cl^2 = C^{20}H^{16} + 2HCl = C^{20}H^{17}Cl + HCl.$

Vermuthlich ist indess wohl keine von diesen beiden Ansichten die richtige. Gegen die letztere erheben sich alle die Umstände, welche dagegen sprechen, dass der Alkohol das Hydrat des Aethers, und dieser das Oxyd von $C^4 H^5$ sei. Wenn es aber vielleicht am naturgemässesten ist, den Alkohol so wie die zusammengesetzten Aetherarten als gepaarte Verbindungen von $C^4 H^5 O$ mit Wasser oder den Säuren zu betrachten, die jedoch streng von den Hydraten und Salzen der unorganischen Chemie zu unterscheiden sind, so können wir auch auf unsere Verbindungen diese Ansicht übertragen. Da aber auch hierfür noch keine entscheidende Gründe vorgebracht werden können, und es offenbar überhaupt noch nicht an der Zeit ist über die Verbindungen dieser Art eine feste Ansicht aufzustellen, so habe ich auch für die Körper, welche der Gegenstand dieser Abhandlung sind, Namen vorgeschlagen, welche durchaus keine theoretische Bedeutung einschliessen. Dadurch möge verhütet werden, dass durch den Gebrauch eines Namens eine unbegründete Ansicht über ihr inneres Wesen feste Wurzel fasse.

4.

Beiträge zur Kenntniss

der

RHODAN - VERBINDUNGEN.

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

auf der

GEORG - AUGUST - UNIVERSITÄT

von

JOHN HULL

aus

Ilminster in England.

Göttingen,

gedruckt in der Officin von E. A. Huth.

Juli 1850.

Ausgehend von der Ansicht, dass die Verbindung C^2NS^2, welche den Namen Schwefelcyan oder Rhodan erhalten hat, ein dem Cyan analoger Körper sei, ein Salzbilder, fähig als zusammengesetztes Radical sich mit Wasserstoff, mit Metallen u. s. w. zu verbinden, versuchte ich damit auch diejenigen Verbindungen hervorzubringen, welche den Doppel-Cyanüren entsprechen würden, und welche bis jetzt noch nicht dargestellt worden waren.

Bevor ich jedoch zur näheren Beschreibung meiner hierüber im Laboratorium zu Göttingen angestellten Versuche komme, halte ich es für angemessen dieser Arbeit für ihre Bestimmung als Dissertation, eine kurze geschichtliche Uebersicht dessen, was bis jetzt über die Rhodan-Verbindungen bekannt geworden ist, vorauszuschicken.

Der dem Namen Cyan analog gebildete Name Rhodan, von ῥόδιος, roth, bezieht sich bekanntlich auf die rothe Farbe, welche der Verbindung des Rhodans mit dem Eisen eigenthümlich ist. Ich gebe diesem Namen vor dem früheren Schwefelcyan schon darum den Vorzug,

weil es, wie Berzelius bemerkt, noch eine andere, an Schwefel reichere Verbindung gibt, die ebenfalls als ein Schwefelcyan betrachtet werden kann.

Bekanntlich ist es bis jetzt nicht gelungen das Rhodan im isolirten Zustande darzustellen, man kennt es nur in Verbindungen, und zwar nicht bloss in Verbindung mit Wasserstoff und mit Metallen, sondern auch in Verbindung mit organischen Radicalen.

Gleich dem Cyan kommt das Rhodan merkwürdigerweise in Pflanzen fertig gebildet vor. In dem schwarzen Senfsamen (von Sinapis Nigra) ist ein für sich unverändert bis jetzt nicht darstellbarer Körper enthalten, aus welchem bei der Destillation des Samens mit Wasser das durch seine Schärfe und blasenziehende Eigenschaft ausgezeichnete flüchtige Senföl entsteht. Dieses Oel, für dessen Zusammensetzung schon längst die empirische Formel $C^8 H^5 NS^2$ feststand, ist nach der Entdeckung von Wertheim [1]), die Verbindung vom Rhodan mit Allyl = $C^6 H^5 + C^2 NS^2$, welches Allyl in Verbindung mit 1 Aeq. Schwefel das Knoblauchöl constituirt.

Auch im Thierreich kommt das Rhodan vor; es ist, wahrscheinlich als Rhodankalium, im Speichel des Menschen und des Schaafes enthalten. Treviranus beobachtete zuerst 1814 die Röthung des menschlichen Speichels durch Eisenoxydsalze, und L. Gmelin [2]) zeigte später, dass diese Reaction von der Gegenwart einer Rhodan-Verbindung herrühre, eine Annahme, die von Andern bestritten, neuerlich aber von Pettenkofer [3]) auf unzweifelhafte Weise bestätigt worden ist, wiewohl nach neueren Versuchen von Lehmann [4]) anzunehmen

1) Annal. der Chemie und Pharm. 1845, 55, 297.

2) „Die Verdauung nach Versuchen."

3) Repertorium für die Pharmacie. Band 41. 290.

4) Lehrbuch der physiologischen Chemie. 1850. Band 1. 464.

4, dass der Speichel nicht immer diesen ungewöhnlichen estandtheil enthalte.

Die ersten Beobachtungen über die Existenz des hodans wurden am Ende des vorigen Jahrhunderts geacht. Winterl [1]) erhielt durch Ausziehen der Masse, ie er durch Glühen von getrocknetem Blut mit kohnsaurem Kali bereitet hatte, mit Weingeist zuerst ein alz, welches Eisenoxyd-Lösungen nicht blau, sondern th färbte; die Säure dieses Salzes nannte er Blutsäure. chholz aber, ohne zu wissen, dass Winterl dies beerkt hatte, gab im Jahre 1799 in einer Abhandlung Bemerkungen, gemacht bei Gelegenheit einiger Verche über die Reinigung der blausauren Salze vom Ei-n" [2]), an, wie er bei dem Versuche, eisenfreies blauures Salz zu verfertigen nach dem Vorschlag von Hilbrandt ein Destillat bekommen habe, welches aufgelöes salzsaures und schwefelsaures Eisenoxyd dunkeloranroth färbte. Er betrachtete das Destillat (die Blutsäure) s eine Modification der Blausäure, die man auch aus lossem Blutlaugensalze durch Alkohol darstellen könne. n Jahre 1803 bestätigte Rink [3]) diesen Versuch von chholz und gab dabei zugleich das Verhalten einer der ubstanzen, welche er erhielt, nämlich des unreinen hodankalium, gegen einige Metall Auflösungen an: er ib unter diesen Reactionen besonders die zu Kupfer-Lömgen an, dass nämlich beim Eintragen des einen in e Lösung des andern ein weisser Niederschlag entstehe. iese Beobachtungen gaben keinen Aufschluss über das, as eigentlich hier vorhanden war, bis Porret im Jahre

1) Die Kunst Blutlauge zu bereiten. Wien 1790.

2) Beiträge zur Erweiterung und Berichtigung der Chemie. 1. 88.

3) Neues allgem. Journal der Chemie. 2, 469.

1814 [1]) seine Abhandlung erscheinen liess über die sogenannten blausauren Tripelsalze und die Säuren, welche durch die Verbindung einiger Körper mit den Elementen der Blausäure dargestellt werden können. In dieser Schrift zeigte er, dass er im Jahre 1808 eine dieser Säuren, (nämlich die Rhodanwasserstoffsäure) welche er Sulphuretted Chyazic Acid nannte, entdeckt habe und beschrieb jetzt sowohl die Eigenschaften der von ihm entdeckten Säure als auch mehrerer Verbindungen derselben mit Metalloxyden ziemlich genau, womit er eine Analyse des Kupfer- und Barytsalzes verband. Darauf veröffentlichte Grotthuss [2]) eine Abhandlung über diesen Gegenstand; er nahm mit der eben erwähnten Säure (Sulphuretted Chyazic Acid) und vorzüglich mit ihren Salzen eine grosse Anzahl Versuche vor, welche ihn zu dem Schlusse führten, dass die Säure nicht, wie Porret behauptet hatte, aus Schwefel und Blausäure bestände, sondern dass sie zwar die Elemente der Blausäure, aber in einem anderen Verhältniss enthalte, folglich weder Blausäure noch Blaustoff als solche in sich schliesse; wesshalb er vorschlug, sie mit dem Namen Anthrazothionsäure (Kohlenstickstoffschwefelsäure) zu bezeichnen. Auch untersuchte er die Zersetzung des Kalisalzes dieser Säure durch den electrischen Strom. Den Untersuchungen von Grotthuss folgten die von Vogel [3]); dieser beschäftigte sich mit der Darstellung des reinen schwefelblausauren Kalis (Rhodankaliums) und gab eine Methode an, wässrige Schwefelblausäure rein darzustellen, was nach seiner Meinung bis dahin noch nicht gelungen war; er beschrieb die tödliche Wirkung dieser Säure, die seinen Versuchen nach sich

---

1) Philosophical Transactions. 1814, 541.

2) Schweiggers Journal, 20, 225.

3) a. a. O. 23, 15.

heimbläue heftig wie die der Blausäure zeige, und behauptete, dass die Schwefelblausäure nicht aus den Elementen der Blausäure mit Schwefel bestehe, wie Grotthuss meinte, sondern eine chemische Verbindung der Blausäure selbst mit dem Schwefel zu sein scheine. Wöhler [1]) veröffentlichte noch als Student im Jahre 1821 eine Abhandlung über die Schwefelblausäure und einen bei ihrer Zersetzung sich bildenden Körper; er gab eine Methode an, die Säure wasserfrei darzustellen, von der er zeigte, dass sie für sich nur kurze Zeit ohne Zersetzung bestehen könne, und dass der gelbe Körper, welchen Grotthuss durch Zersetzung des schwefelblausauren Kalis mittelst der voltaischen Säule erhalten hatte, nicht, wie jener meinte, Schwefel sondern eine Schwefelcyan-Verbindung sei, die später den Namen Xanthanwasserstoffsäure erhielt und nach der Formel C^2NHS^3 zusammengesetzt ist. Um dieselbe Zeit erschien auch eine vortreffliche Abhandlung über die schwefelblausauren Salze von Berzelius [2]), die mit dem diesem Manne eigenthümlichen Scharfsinne verfasst ist. Er bewies darin die wahre Zusammensetzung des schwefelblausauren Kalis, indem er zeigte, dass diese Verbindung weder Sauerstoff noch Wasserstoff enthält, sondern Stickstoff, Kohle und Schwefel als electronegativen Körper verbunden mit dem Metall; zugleich berichtigte er verschiedene Angaben seiner Vorgänger.

Als Liebig im Jahre 1829 [3]) das Verhalten des Chlor zu verschiedenen Salzen untersuchte und dabei Chlor durch eine Lösung von Rhodankalium leitete, fand er einen gelben Körper, den er für das Schwefelcyan hielt;

---

1) Gilberts Annalen, 69, 271.
2) Schweiggers Journal, 31, 42.
3) Poggendorfs Annalen, 15, 549.

allein dagegen scheint Liebig selbst ein gewisses Misstrauen gegen diese Ansicht zu haben; denn er sagt: „das Verhalten des gelben Körpers (Schwefelcyan) gegen Kali scheint der Annahme, dass er das Radical der Schwefelsäure sei, für welche seine Zusammensetzung spricht, nicht günstig zu sein; — — — — — — — — — — — und man hat Ursache daran zu zweifeln, dass er sich mit dem Kali ohne Zersetzung vereinige". Liebig bemerkte zwar, dass bei seiner Verbrennung mit Kupferoxyd Spuren von Wasser gebildet wurden, aber er hielt die Quantität desselben für zu gering, um einen Wasserstoffgehalt darin anzunehmen. Später beschäftigte sich Liebig [1]) mit den Zersetzungsproducten des Rhodankaliums und Rhodan-Ammoniums, und brachte aus dem letzteren die merkwürdigen Körper hervor, die er Melon, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid genannt hat. In seiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren (Annalen 26. 174.), spricht er seine Ansichten über die Constitution des Rhodankaliums aus, worauf ich weiter unten zurückkommen werde, und in der späteren Abhandlung „über Mellon und Mellonverbindungen" [2]) theilt er mehrere Bemerkungen über das sogenannte Schwefelcyan mit, wobei er die Methode zur Darstellung des Rhodankaliums verbesserte; endlich ist noch eine Abhandlung desselben Gelehrten in den Annalen 35, 330. über die Zersetzung des Schwefelammoniums und die Constitution der Schwefelblausäure zu erwähnen. Diese Arbeiten Liebigs sind im Ganzen als Musterwerke zu betrachten und haben erst die Verbindungen, welche gleichsam die Brücke zur organischen Chemie bilden, ins rechte Licht gesetzt.

---

1) Annalen, 10, 9.

2) Annalen, 50, 337.

zwölf Jahr, nachdem Liebig gesagt hatte, gelber Körper für Schwefelcyan angegeben hatte, schrieb Parnell[3]) seine Abhandlung über Schwefelcyan. Dieser wurde nämlich bei einer Untersuchung der Einwirkung von Alkalien auf das vermeintliche Schwefelcyan dahin geführt, die Gegenwart von Wasserstoff darin zu vermuthen, namentlich, da auch Liebig bei seiner Verbrennung mit Kupferoxyd Spuren von Wasser angetroffen hatte. Bei Wiederholung der Analyse fand Parnell constant ein viel grösseres Verhältniss von Wasserstoff und es entstand nun die Frage, ob die untersuchte Substanz das Radical der Rhodanverbindungen oder ein Zersetzungs-Product dieses Radicals sei. Parnell gab als empirische Formel für das sogenannte Schwefelcyan $S^{12} C^{12} N^6 H^3 O$, so dass das aus Schwefelcyanverbindungen abgeschiedene Schwefelcyan nicht der Körper zu sein scheint, für welchen man ihn bis dahin gehalten hatte; doch meinte Parnell, dass obwohl er bei dieser Untersuchung gefunden habe, dass das Schwefelcyan wenn auch nicht genau so zusammengesetzt wie er angegeben habe, doch sicher nicht das Radikal der Schwefelcyanmetalle sei. Diese Vermuthung von Parnell fand man in der That richtig, denn die Untersuchungen von Völckel scheinen zu bestätigen, dass er höchst wahrscheinlich ein Gemeng mehrerer Verbindungen ist und nur zufällig in einer constanten Zusammensetzung erhalten werden kann. Liebig betrachtete später den Sauerstoffgehalt dieses Körpers als problematisch, da die Menge dieses Element nicht über $3\frac{1}{2}$ Procent beträgt, so dass man also bis dahin, einige übereinstimmende Analysen abgerechnet, hinsichtlich der wahren Natur dieses gelben Köspers um keinen Schritt weiter gekommen war, und ebensowenig hatten all die

---

[3]) Annalen, 39, 198.

ausführliche Untersuchungen über die Zersetzungsproducte des Rhodankaliums so wie über die den letzten Schwefelcyanmetalle ein entscheidendes Resultat geliefert.

1) Ueber die Zusammensetzung mehrerer Rhodanmetalle publicirte Claus [1]) eine Arbeit; ebenso Beckmann [2]), welcher Doppelsalze darstellte und analysirte, die aus Cyan-Quecksilber und Rhodan-Metallen bestehen. Doch erst Meitzendorfs [3]) umfassende Arbeit über die Rhodan-Metalle, worin er manches Alte bestätigte und Neues hinzufügte, verbreitete ein helleres Licht über die Constitution dieser Verbindungen. Meitzendorffs sowohl wie Claus's Aufmerksamkeit war besonders auf das Kupfersalz gerichtet, von dem unten die Rede sein wird. Endlich ist noch der ausführlichen Untersuchungen von Völkel zu erwähnen [4]), welche die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure, Ueberschwefelblausäure und die Einwirkung von Chlor auf Rhodankalium sowohl auf nassem als auf trocknem Wege zum Gegenstand haben und worin er die verschiedenen Ansichten von Berzelius und Liebig als unrichtig zu bestreiten sucht.

Dies sind die hauptsächlichsten Arbeiten über die Rhodanverbindungen, soweit sie für die Entwickelung derselben von Bedeutung sind; im Folgenden werde ich versuchen, diejenigen Verbindungen zu beschreiben, mit denen ich mich beschäftigt habe. Diese sind, wie bereits gesagt, Doppel-Rhodanüre von einigen Metallen. Während ich mich aber mit der Arbeit beschäftigte, sah ich mich genöthigt, eine andere Methode einzuschlagen,

1) Erdmann's Journal, 15, 401.
2) Liebigs Annalen, 22, 153.
3) Poggendorfs Annalen, 56, 63.
4) Liebigs Annalen, 43, 74.
Poggendorfs Annalen, Bände 58, 61, 62, 63, 65.

als die angegebenen, und zugleich einige einfache Rhodanverbindungen zu analysiren, bevor ich die Analyse der Doppelsalze vornehmen konnte, da die Zusammensetzung nicht von allen bekannt war. Der Hauptpunkt war, die Rhodan-Salze mit den Cyan-Salzen zu vergleichen.

Bis jetzt kannten wir nämlich nur ein einziges Doppel-Rhodan-Salz, das Kalium-Quecksilberrhodanür, welches Claus (Journal für prak. Chemie 15, 407) beschrieben und analysirt hat; da er aber kein anderes Salz darzustellen versuchte, so blieb die Frage, ob es andere Verbindungen gibt, die den Cyan-Doppelsalzen analog sind, noch unentschieden. Claus stellte das Salz dar durch Reiben von Kalomel mit Rhodankalium unter allmäligem Wasserzusatz, wobei metallisches Quecksilber ausgeschieden wird; die Zusammensetzung der Krystalle, die er so erhält, bezeichnet er mit der Formel $K\,Cy\,S^2$, $2\,Hg\,Cy\,S^2$; sie verlor in starker Hitze ein Procent Wasser.

Das Rhodankalium, welches man als Darstellungsmittel der Rhodan-Salze und überhaupt aller Rhodan-Verbindungen zu gebrauchen pflegt, stellte ich nach Liebigs Methode dar, d. h. ich erhizte 46 Theile geröstetes Blutlaugensalzes, 17 Theile kohlensauren Kalis und 32 Theile Schwefel in einem Tiegel, bis die Masse ruhig floss, glühte sie dann, um das gebildete unterschwefligsaure Kali zu zerstören, kochte die erkaltete Masse mit Weingeist aus und filtrirte sie; auf dem Filter blieb Doppelschwefeleisen in feinen Schuppen und schwefelsaures Kali; das wasserhelle Filtrat lieferte Krystalle von reinem Rhodankalium. Ich ziehe beim Schmelzen dieses Gemenges einen hessischen Tiegel einem eisernen vor, da der letztere keine so grosse Ausbeute giebt, weil Schwefeleisen in bedeutender Quantität sich bildet.

1. **Kalium-Kupferrhodanür.** Dieses Salz versuchte ich darzustellen durch Auflösen von Kupferrhodanür in einer starken wässrigen Lösung von Rhodankalium. Das Kupferrhodanür stellte ich dar nach Porret durch Fällen einer mit schwefliger Säure versetzten verdünnten Lösung von Kupfer-Vitriol durch Rhodankalium; dies gelang aufs Vollkommenste; der Niederschlag kam sogleich zum Vorschein und nahm immer zu; auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen sah er in kleinen Partien rein weiss aus, in grossen Partien besitzt er einen Stich ins Rosenrothe: ein Ueberschuss dieses Körpers wurde in eine concentrirte wässrige Lösung von Rhodankalium eingetragen, umgerührt und in ein Wasserbad gestellt, um die Auflösung zu unterstützen; als die Lösung des Rhodankaliums soviel Rhodanür aufgenommen hatte, als sie vermochte, was indess nur wenig war, filtrirte ich den Ueberschuss von Kupferrhodanür ab; stellte das farblose Filtrat in ein Schälchen über Schwefelsäure, wobei dasselbe einen Stich ins Grünliche bekam und Krystalle von Rhodankalium lieferte, nicht aber, wie ich erwartet hatte, Krystalle von einem Doppelsalze. Die zurückgebliebene Salzmasse, von der ich die Mutterlauge noch nicht ausgeschieden hatte, übergoss ich mit Wasser, wodurch das aufgenommene weisse Kupferrhodanür ausgeschieden wurde und zwar, was früher nicht der Fall gewesen war, krystallinisch, wie durch das Microscop wahrnehmbar war; das Rhodankalium dagegen kam in Lösung. Man sieht, dass es sehr wahrscheinlich eine Verbindung von Kupferrhodanür mit Rhodankalium giebt, sonst würde jener krystallinische Niederschlag nicht durch Wasser ausgeschieden sein; aber dieses Salz für sich d. h. von Rhodankalium frei zu erhalten, war mir nicht gelungen.

2. **Kalium-Kupferrhodanid.** Ich versuchte da-

hen die Rhodanid-Doppelverbindung hervorzubringen; hier stiess ich auf die bekannte Schwierigkeit, Kupfer-Rhodanid rein darzustellen, die zu überwinden mir nicht gelang.

Claus, der zuerst das Kupfer-Rhodanid beschrieb, sagt: „wenn man eine concentrirte Lösung des schwefelsauren oder salpetersauren Kupferoxydes mit einer ebenfalls concentrirten Lösung des Schwefelcyankaliums vermischt, so fällt hierbei ein sammetschwarzer Niederschlag heraus, die Flüssigkeit wird sauer und riecht ziemlich bemerkbar nach Schwefelblausäure. Man darf keinen Ueberschuss von Schwefelcyankalium hinzusetzen, sonst wird das Präcipitat grau. Die Flüssigkeit, in welcher die Präcipitation vorgenommen wurde, hat sich intensiv grün gefärbt, ist sauer geworden und lässt die Schwefelblausäure durch Geruch und Reagentien erkennen. Der erhaltene schwarze Niederschlag, welcher Kupfersulphocyanid ist, kann nicht ausgesüsst werden, da er die merkwürdige Eigenschaft besitzt, vom Wasser in eine grüne Lösung und in das Kupfersulfocyanür zu zerfallen.“

Indem ich auf die hier angegebene Weise verfuhr, erhielt ich diesen Körper, der aber, wie angegeben ist, seine Zusammensetzung während des Auswaschens nicht behielt. Da ich ihn aber in reiner Substanz haben musste, so war ich genöthigt, ein anderes Verfahren einzuschlagen. Meitzendorf, der diese Substanz später untersuchte und analysirte, gab an, dass, wenn man reines Kupfer-Rhodanid haben wolle, man trocknes oder frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit einer concentrirten Rhodanwasserstoffsäure zusammenbringen müsse. Es falle dann sammetschwarz und frei von Rhodanür nieder. Dieses so gewonnene schwarze Pulver könne man aber wegen seines leichten Uebergangs in das Rhodanür durch Wasser

nicht auswaschen, sondern nur zwischen Löschpapier aussüssen und dann über Schwefelsäure trocknen. Da ich damals keine Rhodanwasserstoffsäure zur Hand hatte, so versuchte ich das Verfahren von Claus zu verbessern, und es ist mir gelungen, diesen Körper vollkommen rein und schwarz zu erhalten. Ich schlug folgendes Verfahren ein: zu einer mässig concentrirten Lösung von Rhodankalium in Wasser, welches, um die Luft auszutreiben, vorher gekocht und alsdann wieder erkaltet war, setzte ich Schwefelsäure in Ueberschuss hinzu, um Rhodanwasserstoffsäure zu entbinden; gleich nachher tröpfelte ich eine starke Kupfervitriollösung hinein, die ebenfalls mit luftfreiem Wasser gemacht war, und sogleich entstand ein ganz schwarzer Niederschlag, der sich schnell zu Boden setzte; diesen Niederschlag wusch ich ohne Zeitverlust mit luftfreiem kalten Wasser durch Decantation ununterbrochen aus (man kann auf diese Weise 2 bis 3 Loth dieses schwarzen Körpers in einem Kolben binnen 10 bis 15 Minuten vollkommen ohne Veränderung

giessen, so würde der Niederschlag langsam zu Boden fallen und nicht krystallinisch. Mit Wasser lange in Berührung erleidet auch der auf meine Weise gewonnene Körper dieselbe Zersetzung, wie die anderen Niederschläge und in heissem Wasser geschieht dies fast sogleich; bei der Auflösung in Wasser zeigt sich, wie Claus bemerkt, eine grüne Farbe, und Kali schlägt aus der Lösung Kupferoxydhydrat nieder; die grüne Lösung aber, der Luft ausgesetzt, scheidet Kupfer-Rhodanür in kleinen weissen Krystallen aus. Ueber die Zersetzbarkeit dieses Körpers durch Wasser sagt Claus: „Diese merkwürdige Erscheinung, die, so viel mir bekannt ist, kein Analogon in der Chemie aufzuweisen hat, lässt mich hinsichtlich ihrer Erklärung noch in Ungewissheit, da Versuche, welche ich auf mannigfaltige Weise zu diesem Behufe anstellte, mich zu keinem entscheidenden Resultate führten. So viel jedoch ist gewiss, dass das Kupfersulfocyanid bei Gegenwart von Wasser freie Schwefelblausäure entwickelt, welche man beim Trocknen des feuchten Salzes sehr deutlich durch den Geruch und durch das Rothfärben des Filters erkennen kann. Man könnte daher annehmen, dass das Schwefelcyankupfer auf ähnliche Weise, wie die Chloride des Antimons und Wismuths durch Wasser zersetzt werde, mit dem Unterschiede, dass der Sauerstoff des zersetzten Wassers sich nicht auf einen Theil des Metalls werfe und so die Entstehung eines basischen Salzes bedinge, sondern entweder frei werde oder mit dem Wasser sich zu Wasserstoffhyperoxyd vereinige.“ Meitzendorf sprach gegen diese Erklärung und wies nach, dass nicht allein Rhodanwasserstoffsäure, sondern auch Blausäure und Schwefelsäure gebildet werden und gab folgende Erklärung: $12\,Cu\,(Cy\,S^2) + 6\,HO = 6\,Cu^2\,(Cy\,S^2) + 5\,H\,(Cy\,S^2) + + H\,Cy + 2\,SO^3$, was ich in meiner Untersuchung be-

stätigt gefunden habe, und was sich jedesmal zeigt, wenn man nur Kupfer-Rhodanid mit Wasser erhitzt und die Flüssigkeit untersucht; nur kann die Rhodanwasserstoffsäure bei Gegenwart von Säuren nach Völckel [1]) eine Zersetzung erleiden, indem sie sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in die Cyansäure umwandelt; die Cyansäure ihrerseits wird wieder in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Die Flüssigkeit nun aber, die ich erhielt durch Kochen von Kupferrhodanid mit Wasser, filtrirte ich ab, und nachdem ich sie destillirt hatte, fand ich in dem Destillat etwas Schwefelwasserstoff, nachweisbar durch Bleiessig; die Flüssigkeit, die nicht übergegangen war, dampfte ich in einem Schälchen ab, worauf sie mit Kalilauge versetzt einen schwachen Ammoniakgeruch entwickelte.

Das schwarze Kupfer-Rhodanid löst sich, wie Claus bemerkt, in einer concentrirten wässerigen Lösung von Rhodan-Kalium mit brauner Farbe auf, und lässt nach dem Verdünnen mit Wasser Kupfer-Rhodanür fallen. Diese Behauptung von Claus ist jedoch nur theilweise wahr, denn dasjenige, was herausfällt, ist nicht reines Kupfer-Rhodanür, sondern enthält einen gelben Körper beigemischt, welcher kein Kupfer-Rhodanür sein kann, da dieses weiss ist. Da das Kupfer-Rhodanür aus dem Kupfer-Rhodanid durch die Einwirkung des Wassers entstand, so gebrauchte ich als Lösungsmittel für das Rhodan-Kalium starken Alkohol; als ich hierin das Kupfer-Rhodanid aufgelöst und eine braune Lösung erhalten hatte, dampfte ich bei gelinder Hitze dieselbe ab, in Folge dessen ein opermentgelber Körper herausfiel. Man erhält ihn am besten auf folgende Art: In eine Auflösung von Rhodan-Kalium in Alkohol trägt man trocknes

1) Poggendorfs Annalen, 62, 112.

Kupfer-Rhodanid hinein und wenn man alsdann die Masse erwärmt, so wird das Kupfer-Rhodanid, selbst das, welches auf dem Boden des Gefässes ungelöst liegen blieb, in diesen gelben Körper verwandelt; diesen Körper bringt man aufs Filter, süsst ihn mit heissem Alkohol vollständig aus, bis dass der abtröpfelnde Alkohol keine rothe Färbung mit Eisen-Chlorid mehr giebt, und kann ihn alsdann mit Wasser auswaschen, um das gebildete schwefelsaure Kali auszuziehen. So bereitet und getrocknet stellt er, wie angegeben ist, ein unkrystallinisches, opermentgelbes, wasserfreies, in Wasser unveränderliches und in einer Rhodan-Kalium-Lösung unauflösliches Pulver dar. Kalilauge wirkt zersetzend auf ihn ein unter Bildung von Rhodan-Kalium; in concentrirter, heisser Chlorwasserstoffsäure aber bleibt er unauflöslich und unangegriffen; auch wenn chlorsaures Kali hineingeworfen wurde, schien es kaum, oder wenig angegriffen zu werden: durch rauchende Salpetersäure wird er sogleich und stürmisch zersetzt unter Bildung von Schwefelsäure. Diese Eigenschaft der Salpetersäure, so auf den Körper einzuwirken, benutzte ich, um denselben quantitativ zu analysiren, denn auf trocknem Wege mit Salpeter und kohlensaurem Kali konnte ich den Körper nicht analysiren, da sich eigenthümlich riechende Producte ausschieden, ehe die Masse in Fluss kam.

1,462 Gram. des gelben Körpers bei 120° getrocknet, zuerst mit rauchender Salpetersäure und nachher mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure zersetzt und erwärmt, gab durch Niederschlagen der gebildeten Schwefelsäure mit Chlorbarium aus der verdünnten Lösung 3,151 schwefelsauren Baryt, dessen Schwefelgehalt auf Rhodan berechnet gleich 0,7838 Gram. ist; nach Entfernung des Ueberschusses von Chlorbarium mit Schwefelsäure schlug ich das Kupfer in der Lösung mit Kalilauge als Kupfer-

oxyd in der Hitze auf die gewöhnliche Weise nieder; dabei betrug sein Gewicht 0,830 Gram. entsprechend 0,662 metallischen Kupfers; die procentische Zusammensetzung dieser Verbindung ist:

dem Versuche nach		der Berechnung nach	
Kupfer	= 45,28	Kupfer	= 44,95
Rhodan	= 53,62	Rhodan	= 55,05
	98,90		100,00

diese Zahlen führen uns zu der Formel, $Cu^3(CyS^2)^2$ was man als, $Cu^2(CyS^2)$, $Cu(CyS^2)$ betrachten kann, das heisst als Kupfer-Rhodanür-Rhodanid.

Das Erste, was man über solche Verbindungen findet, ist von Claus angegeben; dieser sagt nämlich, dass, wenn man Kupfer-Rhodanid mit einer geringen Menge Wassers mische, der Niederschlag grau werde, und dass dieser ein Gemenge von Rhodanür-Rhodanid sei. Diese graue Substanz kann aber nicht reines Rhodanür-Rhodanid sein, sondern muss ein Gemisch von beiden sein, denn ich habe meinen Versuch vielfach wiederholt und immer denselben gelben Körper erhalten; auch scheint überdiess das von Claus Angegebene mehr eine blosse Vermuthung zu sein, denn man findet bei ihm keine Analyse dieser grauen Substanz; ich will jedoch nicht behaupten, dass diese graue Substanz überhaupt kein Kupfer-Rhodanür-Rhodanid enthalte, jedenfalls kann sie aber nicht die reine Verbindung sein.

Noch verdient das Verhalten des trocknen Kupfer-Rhodanids in der Hitze bemerkt zu werden. Claus sagt: „in einer Glasröhre über der Weingeistlampe erhitzt, giebt es anfangs etwas Schwefelsäure, dann Schwefelkohlenstoff, es sublimirt sich hierauf ziemlich viel Schwefel und als Rückstand bleibt eine braune Masse, die sich,

wie den aus dem Rhodanür durch Glühen erhaltene Rückstand verhält, mit dem Unterschiede, dass hier nach dem Behandeln mit Königswasser, wobei das Kupfer und der meiste Schwefel ausgezogen und oxydirt wird, ein gelber Rückstand bleibt, der dem Melon sehr ähnlich ist.“ Meitzendorf sagt: „beim Ausschluss der Luft erhitzt, sublimirt Schwefel unter lebhafter Entwickelung von Stickgass und Erzeugung von Schwefelkohlenstoff. Das Wasser in der Vorlage roch in den Versuchen nach Cyan. Der Rückstand, der hauptsächlich aus einem schwarzbraunen Pulver bestand, welches mit krystallinischen Flittern gemengt war, bestand aus Schwefelkupfer und einem Stickstoff- und Kohlenstoff-haltigen Körper.“ Meinen Versuchen nach giebt Kupfer-Rhodanid, wenn es an der Luft auf Platinblech über einer Weingeistlampe gelinde erhitzt wird, Cyan, Schwefelkohlenstoff und nach Knoblauch riechende Dämpfe; an dem Punkte, wo die Flamme am kräftigsten wirkt, entsteht zuerst ein braungelbes Pünktchen, von welchem aus die Zersetzung sehr rasch unter Entwicklung der oben angegebenen Producte durch die Masse sich verbreitet; doch findet keine Entzündung der Masse statt. Hält man einen kalten Gegenstand über die erhitzte Masse, so setzen sich einige flüchtige Producte auf diesem nieder; der so erhaltene Anflug ist ein bräunlich gelber Körper, der Schwefel enthält: der Rückstand dagegen ist ein brauner Körper von gleichmässiger Farbe, der sich gegen Reagentien verhält, wie beim Kupfer-Rhodanür-Rhodanid eben angeführt ist, d. h. er bildete mit Kalilauge gekocht Rhodankalium; während Meitzendorf, der denselben Versuch bei Abschluss der Luft machte, Schwefelkupfer und einen Stickstoff- und Kohlenstoff-haltigen Körper fand. Erhitzt man das Kupfer-Rhodanid auf dem Platinblech zu stark oder zu viel auf einmal, so entzündet es sich

und schweflige Säure entweicht; der Rückstand wird alsdann schwärzlich braun und scheint sich nicht mehr beim Erhitzen über einer Weingeistlampe zu verändern. Der Rückstand nun, den wir durch gelindes Erhitzen erhalten, also ohne dass das Kupfer-Rhodanid sich entzündet, gab bei der auf die oben erwähnte Weise angestellten Analyse die folgende procentische Zusammensetzung:

Kupfer	38,69
Rhodan	59,55
	98,24

Diese Zahlen weichen allerdings etwas von den früher angegebenen ab, dessenungeachtet bin ich geneigt, diesen Körper wegen seines übereinstimmenden Verhaltens gegen Reagentien hauptsächlich als ein Rhodanür-Rhodanid zu betrachten, da der Rückstand von dem flüchtigen Producte leicht etwas zurückhalten konnte, so dass also der Schwefelgehalt um 12 grösser geworden ist, als nach der obigen Angabe zu erwarten stand.

3. Kalium-Silber-Rhodanür. — Rhodan-Silber, welches durch Niederschlagen von salpetersaurem Silberoxyd mit Rhodankalium erhalten wird, löst sich sehr leicht und in grosser Menge in einer Rhodankalium-Lösung auf. Ein Ueberschuss von Rhodan-Silber wurde von mir in eine concentrirte wässerige Lösung von Rhodankalium eingetragen, der Hitze eines Wasserbades ausgesetzt, um die Auflösung zu vervollkommnen und die klare Lösung von dem Ueberschuss des Rhodan-Silbers in einem Schälchen abfiltrirt und über Schwefelsäure gestellt: so bekam ich in einigen Tagen gut ausgebildete, farblose, glänzende Krystalle, welche dem orthorhombischen Systeme (Hausmann) angehören, und zwar sind sie Rhombenoctaeder mit Brachydiagonal-Prisma und

Endflächen der Makrodiagonale; eine approximative Messung ist folgende:

Rhombenoctaeder von ungefähr 145^0
$119^0\ 30'$
$72^0\ 20'$

$\cos 145^0 = -0{,}8191$
$\cos 119^0\ 30' = -0{,}4924$
$\cos 72^0\ 20' = +0{,}3035$

Summa $= -1{,}0080 = -1$ zu setzen,

Combinationen nach Hausmann 8P . 2B . 4AB x.

Die Krystalle besitzen einen dem Bleispath ähnlichen Glanz, haben eine zähe Structur, ähnlich wie das Blutlaugensalz; sind sie vollständig von der Mutterlauge befreit, so sind sie an der Luft beständig und nicht zerfliesslich; das Licht schwärzt sie nicht; mit Wasser benetzt, erleiden sie eine vollkommene Zersetzung, indem Rhodan-Silber vollständig und — was früher nicht der Fall war — krystallinisch, wie ihre Betrachtung durchs Microscop zeigt, ausgeschieden wird, und Rhodan-Kalium in Lösung übergeht; betrachtet man den Process der Zersetzung unter dem Microscop, indem man ein Tropfen Wasser auf die Krystalle bringt, so platzen die Krystalle augenblicklich und scheiden Körnchen aus, die allmälig zu Prismen anwachsen. Erwärmt man die Krystalle des Doppelsalzes bis zu 140^0, so schmelzen sie ohne Zersetzung; bei einer etwas grösseren Wärme fängt ein Brausen an, und es tritt später Schwärzung und Zersetzung ein; setzt man aber das Erhitzen so lange fort, bis das Aufbrausen vollendet ist und Schwefel eben anfängt zu sublimiren, und zieht man die Masse dann mit Wasser aus, so erhält man lange Nadeln von Rhodan-Silber, die in Wasser unauflöslich bleiben. Man erhält diese Krystalle zwar nicht immer,

aber in den meisten Fällen, was mir von der Temperatur abhängig zu sein scheint. Hier benutzte ich die Eigenschaft dieses Doppelsalzes, welches sich eben so wie das Kupfer-Doppelsalz mit Wasser zersetzt, zu quantitativer Analyse, denn auch hier war die Analyse auf trocknem Wege mittelst Salpeter und kohlensaurem Kali so wenig zulässig wie beim Kupfer-Rhodanür-Rhodanid.

2,0245 Gram des Doppelsalzes bei 100° getrocknet und durch Wasser in einem Glase zersetzt, gab 1,2445 Gram. bei 100° getrockneten Rhodan-Silbers. Das Rhodan-Kalium, welches in die Flüssigkeit übergegangen war, schlug ich mit salpetersaurem Silberoxyd nieder; der Niederschlag, welcher Rhodan-Silber war, wog bei 100° getrocknet 1,300 Gram. und hat man hieraus das Rhodan berechnet, so ergiebt sich die Quantität des Kaliums, welches sich mit dem gefundenen Rhodan verbinden kann.

Procentische Zusammensetzung			
dem Versuche nach		der Berechnung nach	
Kalium	15,13	Kalium	14,85
Silber	39,95	Silber	41,00
Rhodan	44,01	Rhodan	44,15
	99,09		100,00

diese Zahlen führen uns genau zu der Formel $K(CyS^2)$, $Ag(CyS^2)$; was auch genau mit dem entsprechenden Doppel-Cyan-Salze KCy, $AgCy$ übereinstimmt. Als Probe für die Richtigkeit meines Versuches versuchte ich nun das Rhodan-Silber mittelst Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber zu verwandeln, aber die Zersetzung, obgleich sie durch die Hitze unterstützt wurde, war keineswegs vollständig, sondern etwas Rhodan-Silber blieb unangegriffen; wobei aber zu bemerken ist, dass das Rhodan-Silber aus kleinen Krystallen bestand und daher vielleicht

schwerer durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbar sein kann, als die Amorphvarietät; mit der letzteren habe ich den Versuch nicht angestellt.

4. Kalium-Goldrhodanür. Es gelang mir nicht, diese Verbindung darzustellen, wie aus Nachstehendem zu ersehen ist. Grotthuss ist der Einzige, welcher über Rhodan-Gold geschrieben hat. Zu meinem Versuche, dies Doppelsalz darzustellen, musste ich vorher Rhodan-Gold bereiten und bediente ich mich dazu der von Grotthuss vorgeschlagenen Methode, indem ich Goldchlorid vermittelst Rhodan-Kalium niederschlug; der Niederschlag hat, wie auch Grotthuss bemerkt, die Eigenschaft, sehr rasch durch verschiedene Farben zu wechseln; er hat nämlich gleich bei seiner Entstehung eine Fleischfarbe, geht aber von dieser durch andere Farben rasch in ein Braun über; der braun gewordene Niederschlag nimmt in eine wässerige Lösung von Rhodan-Kalium gebracht die ihm ursprünglich eigenthümliche Fleischfarbe wieder an, während ein Theil des braunen Niederschlags in dem Rhodan-Kalium mit rother Farbe aufgelöst wird. Das fleischfarbige Rhodan-Gold geht, wie eben gesagt, durch Auswaschen mit Wasser nach und nach zuerst in das Braune, sodann in das dunkle Purpurroth über, welche Farbenveränderung mir auf einer bedeutenden Zersetzung zu beruhen scheint, da das Waschwasser einen bemerkbaren Geruch von Blausäure zeigt. Bei der Vermischung des Rhodan-Kaliums mit dem Chlorgolde und dem Erscheinen des aus der Vermischung entstehenden fleischfarbigen Niederschlags zeigt sich weder an diesem, noch in der Flüssigkeit irgend ein Auftreten weder von Rhodan noch von irgend einem seiner Zersetzungsproducte; erst nach einiger Zeit entwickelt sich in der Flüssigkeit, worin der Niederschlag noch grösstentheils suspendirt ist, ein Geruch nach Blausäure und mit

müsste nothwendiger Weise bei seinem
ein Auftreten von Rhodan oder doch von
setzungsproducten Statt gehabt haben, welch
Obigem zu ersehen ist, nicht der Fall war.
mit diesem Körper vorgenommene Analyse
seine Zusammensetzung nicht constatiren, w
längliche Genauigkeit der Analyse der leichte
barkeit des Körpers wegen nicht leicht möglic
mt man zur Darstellung des fleischfarbigen F
des ein nicht ganz salpetersäurefreies Gold
bekommt man bei der Vermischung desselb
dan-Kalium überhaupt keinen Niederschlag, s
s eine braune Färbung der Lösung. Das flei
sowohl als auch das durch Zersetzung de
Braune übergegangene Rhodan-Gold löst sich
eissem Wasser und zwar in ziemlicher Quantit
Lösung scheidet beim Erkalten ein braunes
, welches kein metallisches Gold ist, wie ma
hen könnte, da es sich in Rhodan-Kalium löst.
lösen sie sich in verdünnter Salpetersäure auf

rothe Lösung, welche ich durch Auflösen des braunen Rhodan-Goldes in Rhodan-Kalium gewonnen hatte, stellte ich über Schwefelsäure unter die Luftpumpe, um wo möglich Krystalle von Doppelsalz zu erhalten. Die rothe Farbe der Lösung verschwand allmählig und es schieden sich aus viel weisses und wenig rothes büschelförmig-krystallisirtes Salz, wie auch ein gelber Körper, der Gold-Cyanür war, und in der Lösung fand sich schwefelsaures Kali; unter der Glocke war ein Geruch nach Blausäure zu bemerken. Ich liess die ganze Masse über Schwefelsäure so lange stehen, bis sie vollkommen trocken geworden war, worauf ich sie mit Alcohol auszog, weil ich fand, dass die weissen wie auch rothen büschelförmigen Krystalle darin löslich waren, und bekam sie so getrennt von schwefelsaurem Kali und Gold-Cyanür, welche, wie bekannt, in Alcohol unlöslich sind. Diese Lösung, welche roth war, stellte ich wieder über Schwefelsäure unter die Luftpumpe, es verschwand die rothe Farbe, und eine Bildung von schwefelsaurem Kali und Gold-Cyanür fand abermals Statt. Aus dem Verschwinden der rothen Farbe der Lösung glaube ich schliessen zu dürfen, dass die Bildung des Gold-Cyanürs wie auch des schwefelsauren Kalis ihren Grund in dem Zersetzen des rothen Salzes hat, zumal beim ferneren Abdampfen der Lösung und dem daraus erfolgten Ausscheiden von Krystallen diese grösstentheils weiss waren; die Luft unter der Glocke roch wiederum nach Blausäure. Ich verflüchtigte den Alcohol, behandelte die zurückbleibende trockne Salzmasse wieder auf dieselbe Weise mit Alcohol, und setzte dies so lange fort, bis nur noch weisse Krystalle ohne Bildung von Cyan-Gold und schwefelsaurem Kali und ohne wahrnehmbaren Geruch nach Blausäure in der Glocke sich bildeten. Dieses rein weisse Salz trocknete ich zwischen Löschpapier so gut ich

konnte, [illegible] Alcohol [illegible] da das auf diese Weise getrocknete Salz in Wasser gelöst sich sofort zersetzte, indem sich Gold abschied und die Lösung röthlich wurde. Das Salz nämlich ganz von Alcohol befreit löst sich in Wasser ohne Zersetzung auf, auch ist es in absolutem Alcohol ohne Zersetzung löslich. Wegen Mangels an Material konnte ich keine weiteren Versuche mit diesem Salze unternehmen, so viel aber kann ich mit Gewissheit behaupten, dass Schwefel und Gold darin enthalten waren. Auch versuchte ich das Doppel-Rhodan-Salz auf ähnliche Weise, wie das Doppel-Cyan-Salz darzustellen, indem ich frisch gefälltes Knallgold in einer wässerigen Lösung von Rhodan-Kalium aufzulösen versuchte, dasselbe zeigte sich aber darin unlöslich, auch wenn es erwärmt wurde.

Kalium-Bleirhodanür konnte ich nicht darstellen, weil Rhodan-Blei in einer wässrigen Lösung von Rhodankalium unauflöslich ist. Eben so wenig ist Kalium-Blei-Cyanür darstellbar.

Cyan-Silber löst sich frisch gefällt in einer wässrigen Lösung von Rhodankalium in sehr grossen Quantitäten auf und man erhält beim Verdunsten der Lösung Krystalle, welche weder reines Cyansilber-Rhodankalium sind, wie ich erwartet hatte, noch auch reines Rhodansilber-Cyankalium, sondern ein Gemisch von beiden Salzen; dieses Gemisch verhält sich gegen Wasser gerade so, wie das reine Rhodansilber-Rhodankalium d. h. es zersetzt sich mit dem Wasser unter Ausscheidung von microscopischen Krystallen von Rhodan-Silber.

Eben solche Gemische können möglicher Weise auch die Doppelsalze sein, welche Böckmann Annal. der

Pfund. 22, 153. aus Cyanquecksilber-Rhodankalium darstellte.

Frisch gefälltes Chlor-Silber löst sich ebenfalls und in bedeutenden Quantitäten in einer wässrigen Rhodankalium Lösung auf, und wird auch hier wahrscheinlich eine Mischung Statt finden, welche der Vorhergehenden ähnlich ist.

Ferner machte ich den Versuch, eine wässrige Rhodankalium Lösung vermittelst einer galvanischen Batterie zu zersetzen. Ich fand dabei den von Wöhler schon beschriebenen gelben Körper (Gilberts Annalen 69, 275), filtrirte diesen ab und verdampfte das Filtrat zur Trockne, zog das im trocknen Rückstand befindliche unzersetzte Rhodankalium mit heissem Alcohol aus, und fand, dass die nicht in Alcohol lösliche, zurückbleibende Salzmasse aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd bestand. Dass ein Theil dieser Salzmasse schwefelsaures Ammoniakoxyd war, bewiesen mir der Ammoniak Geruch, welcher entstand, wenn die Salzmasse in einem Glasrohr bis auf ungefähr 300° erhitzt wurde, und der im Glasrohr befindliche Anflug vom schwefeligsaurem Ammoniak.

Ich habe bereits oben erwähnt, dass über die Natur der Rhodanverbindungen eine grosse Meinungsverschiedenheit unter den Chemikern obwaltet. Berzelius und die meisten anderen Chemiker nehmen in den Rhodanverbindungen ein Radical an, welches sich ähnlich wie Chlor oder Cyan verhalte; andere dagegen, an deren Spitze Völckel steht, betrachtet sie als Doppelsalze in denen die Hälfte vom Schwefel mit dem Metalle eine Schwefelbasis bildet, während die andere Hälfte mit dem Cyan ein Sulfid (CyS) bildet — Völckel folgte dabei der früher von Liebig aufgestellten Meinung (Annal. Pharm. 26, 174), dass nämlich die Schwefelblausäure als eine

Verbindung von Schwefelwasserstoff mit einem Sulfid betrachtet werden könne, das Schwefelcyankalium würde dann eine Doppelverbindung von Schwefelkalium mit diesem Sulfid = Cy S + KS sein.

Er sagt ferner, man könne den Schwefel in dieser Verbindung ersetzen durch Sauerstoff, und den Sauerstoff umgekehrt ersetzen durch Schwefel. Wenn wir uns den Schwefel der Schwefelblausäure vertreten denken durch Wasserstoff, so ist die neue, erhaltene Wasserstoffverbindung das Hydrat der Cyansäure, die Kaliumverbindung aber ist cyansaures Kali

Cy S + HS	Cy S + KS
Cy O + HO	Cy O + KO.

Dieser Hypothese gegenüber behauptete Berzelius, „dass diese Zusammensetzungsart zwar sehr viel Analogien für sich habe, dagegen aber zu beachten sei, dass die Salze, welche eine alkalische Schwefelbasis enthalten, bestimmte Eigenschaften besässen, welche unter sich übereinstimmen, mit welchem Sulfid auch die Schwefelbase verbunden sei, z. B. einen eigenen, höchst widrigen Geschmack, den wir hepatisch nennen, und dass sie, wenn man sie durch eine Säure zersetzte, Schwefelwasserstoff entwickelten. Diese Eigenschaften mangeln den Salzen des Rhodans gänzlich; die löslichen Salze schmecken salzartig, wie Haloidsalze, und wenn man sie durch eine Säure zersetzt, so entsteht kein Geruch nach Schwefelwasserstoff, sondern es wird eine Wasserstoff-Säure abgeschieden, welche einen rein sauren Geschmack besitzt am ähnlichsten dem der Acetylsäure. Dieselbe kann destillirt werden, ohne dass sich Schwefelwasserstoff abscheidet, was immer unbedingt der Fall sein würde, wenn ein Sulfid mit Schwefelwasserstoff verbunden wäre. Man kann hinzufügen, dass Rhodan-Silber, Rhodan-Kupfer und Rhodan-Blei durch Schwefelwasserstoff in

Schwefelmetall und in Rhodanwasserstoffsäure zersetzt werden, was nicht geschehen könnte, wenn das Metall darin bereits mit Schwefel verbunden wäre, so wie auch, dass Rhodanmetalle, gleich anderen Haloidsalzen, durch Vereinigung mit dem Oxyd des in dem Salze enthaltenen Metalls basische Salze bilden. — Hieraus scheint also mit ziemlicher Zuverlässigkeit geschlossen werden zu können, dass die Rhodansalze keine Schwefelbase enthalten, und dass der Schwefel darin gänzlich dem zusammengesetzten Salzbilder angehört.“

Diese Beweisführung hat Völckel angefochten, um dagegen die von Liebig hervorgehobene Ansicht, welche er für die richtige hält, aufrecht zu erhalten; er versucht desshalb jedes Argument, welches Berzelius anführt, zu vernichten. Er sagt: die Rhodanverbindungen bilden sich auf dieselbe Weise wie die cyansauren Salze. Wie sich Cyankalium, wenn es in der Hitze mit Sauerstoff in Berührung kommt, in cyansaures Kali verwandelt, ebenso entsteht aus dem Cyankalium, wenn es auf dieselbe Weise mit Schwefel in Berührung kommt, Rhodankalium.

Es zeige sich ferner eine grosse Aehnlichkeit zwischen der Cyansäure ($C^2 N HO^2$) und der Schwefelblausäure ($C^2N HS^2$), indem beide bis auf die letzten Glieder vollkommen gleich zusammengesetzt sind; fügt man z. B. der Cyansäure die Bestandtheile von Wasser hinzu, so bildet sich Kohlensäure und Ammoniak, die Schwefelblausäure auf dieselbe Weise behandelt, zerfällt in Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. Diese Analogie ist schlagend und hört nur auf bei den Zersetzungsproducten der concentrirten Säuren. Ueber die Zersetzbarkeit der metallischen Schwefelcyanverbindungen durch Schwefelwasserstoff in Schwefelblausäure und in Schwefelmetall, welche der in der unorganischen Chemie betrachteten Zersetzung der Schwefelsalze nicht

entspricht, gibt derselbe die folgende Erklärung: man betrachtete bisher den Schwefelwasserstoff als einen Körper, der sich gegen andere Schwefelverbindungen ausschliesslich wie eine Säure verhalte. Wenn man aber das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen die Schwefelverbindungen genauer untersucht, so findet man, dass es gegen dieselben manchmal die Rolle einer Säure, manchmal die einer Basis übernimmt, dass es sich gegen dieselben ähnlich wie das Wasser gegen die entsprechenden Sauerstoffverbindungen verhält. Der Schwefelwasserstoff verbindet sich nur mit den Schwefelverbindungen derjenigen Metalle, deren Oxyde mit Wasser eine sehr beständige Verbindung eingehen, und dass wir Verbindungen von Oxyden mit Wasser kennen, wo wir keine entsprechende Sulfhydrate haben, wie beim Blei und Kupfer, und wenn daher der Schwefelwasserstoff mit diesen Schwefelmetallen keine Verbindung eingeht, so können wir daraus schliessen, dass sie in ihren electrochemischen Eigenschaften ein oder sehr nahe stehen. Er meinte ferner, dass in der Schwefelblausäure und dem Mercaptan der Schwefelwasserstoff das electropositive Glied ausmache, und hier die Rolle einer Basis spiele, wie das Schwefelquecksilber im Schwefelcyanquecksilber. Gleichwie nun das Wasser, wenn es als Basis auftritt, viele Metallsalze, deren Oxyde schwache Basen sind, wie die Quecksilbersalze, zersetzt, so kann auch der Schwefelwasserstoff, wenn er als Basis auftritt, die metallischen Schwefelcyanverbindungen zersetzen, einige mehr oder weniger.

Dies sind die wesentlichsten Gründe, welche Völckel gegen das Rhodan als ternäres Radical einzuwenden hat. Bei der Ungewissheit aber, in welcher wir wahrscheinlich noch längere Zeit über die Richtigkeit der einen oder anderen Ansicht sein werden, und da Hypothesen

überhaupt nur als Erklärungsmittel der beobachteten Erscheinungen und als Faden für weitere Versuche gelten sollen, so ziehe ich die Betrachtungsweise von Berzelius vor, und reihe das Rhodan unter die zusammengesetzten Salzbilder, da bei Betrachtung des Rhodans als Radical die Constitution seiner Verbindungen eben so gut, ja einfacher sich erklären lässt, als bei der Völckelschen Ansicht möglich ist, indem das Rhodan beinahe in jeder Hinsicht an die Seite des Cyans sich stellen lässt, und, wie diese Abhandlung zeigt, beinahe eben so fähig ist Doppel-Salze zu bilden, wie das Cyan selbst.

5.

Ueber die

Salze der Mellithsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosoph. Doctorwürde

von

C. Karmrodt.

Göttingen,
Druck von Ernst August Huth.
1851.

Die Mellithsäure, 1799 von Klaproth entdeckt und unter dem Namen Honigsteinsäure beschrieben in Bezug auf ihr Vorkommen im Honigstein, ist, im Vergleich mit anderen Säuren, nur noch wenig der Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen, da sie nur sehr selten vorkommt und bis jetzt künstlich nicht hervorgebracht werden kann. Ich habe daher, so weit es die Seltenheit des Materials zuliess, einige der noch vorhandenen Lücken in der Reihe ihrer Verbindungen auszufüllen gesucht und habe verschiedene ihrer Salze, die bis jetzt noch nicht dargestellt worden waren, namentlich die mit organischen Basen, dargestellt und analysirt. Ich werde sie in dem Folgenden beschreiben zugleich mit Anführung aller bereits bekannt gewesenen Salze, indem ich bei diesen letzteren die Namen der Chemiker angeben werde, von denen sie beschrieben und untersucht worden sind *).

*) Die Chemiker, welche sich bis jetzt mit Untersuchungen über die Mellithsäure beschäftigt haben, sind: Klaproth, Beiträge B. 3. p. 114; Vauquelin, Scheerer's Journ. d. Chem. B. 5. p. 566; Wöhler, Poggendorff's Annal. B. 7. p. 325, B. 18. p. 161, Annal. d. Chem u. Pharm. B. 37. p. 263; Liebig und Pelouze, Ann. d. Pharm. B. 19. p. 252; Erdmann u. Marchand, Journ. f. pract. Chem. B. 43. p. 129; Schwarz, Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 66. p. 46.

Die Mellithsäure, die mir zu dieser Untersuchung diente, habe ich selbst aus Honigstein dargestellt nach der von Wöhler angegebenen Methode durch Zersetzung des Honigsteins mit kohlensaurem Ammoniak und durch Zersetzung des aus dem Ammoniaksalz bereiteten Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure, mit Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln, die erforderlich sind, um die Säure frei von Ammoniak zu erhalten. Ich habe diese Arbeit in dem Laboratorium zu Göttingen ausgeführt.

---

1. *Mellithsaures Kali.* a. Neutrales, $\dot{K}C^4O^3 + 3\dot{H}$, bildet leicht verwitternde Prismen mit einem rhombischen Octaëder zur Grundform. (Erdmann u. March.)

b. Saures ($\dot{K}C^4O^3 + \dot{H}C^4O^3$) $+ 4\dot{H}$, bildet grosse, klare, gerade, rhombische Säulen mit abgestumpften Endkanten und bald abgestumpften, bald zugeschärften Seitenkanten. In gelinder Wärme werden sie unter Wasser-Verlust milchweiss, bei 180° verlieren sie 4 Atome Wasser. (Wöhler.)

c. Saures mit salpetersaurem Kali, $\dot{K}\ddot{N} + 4(\dot{K}C^4O^3 + \dot{H}C^4O^3) + 6\dot{H}$, entsteht, wenn zu der Lösung des neutralen oder sauren Kalisalzes Salpetersäure gemischt wird, wodurch es sich als ein krystallinischer Niederschlag abscheidet, der sich beim Erwärmen wieder auflöst Beim Erkalten krystallisirt dieses sonderbare Doppelsalz in unsymmetrischen sechsseitigen Prismen, an den Enden mit einer auf zwei Flächen des Prisma's gerade aufgesetzten Zuschärfung. Es ist in

Wasser nur wenig löslich. Bei 150° verliert es 6 At. Wasser. Beim stärkeren Erhitzen bläht es sich plötzlich zu einer kohligen Masse ausserordentlich auf, indem es dabei ein Verglimmen zeigt. (Wöhler.)

2. *Mellithsaures Natron*, $\dot{N}a C^4 O^3 + 6\dot{H}$. Das Salz mit diesem Wassergehalt bildet grosse, klare, gestreifte Prismen von schwachem Perlmutterglanz, deren Form wegen ihrer Unregelmässigkeit nicht näher zu bestimmen war. Aus einer warmen concentrirten Lösung erhält man breite, dünne Nadeln, die nur 4 At. Wasser enthalten. (Erdm. u. Marchand.)

3. *Mellithsaures Ammoniumoxyd.* a Neutrales, $\dot{N}H^4 C^4 O^3 + 3\dot{H}$. Dieses Salz ist das Material zur Darstellung der Säure, da es bei der Zersetzung des Honigsteins durch kohlensaures Ammoniak gebildet wird. Es bildet grosse, klare Prismen, die dem rhombischen System angehören, aber nach ungleichen, noch nicht sicher ausgemittelten Umständen in zweierlei Formen mit verschiedenen Winkeln erhalten werden. Die eine Art bleibt an der Luft unverändert, die andere wird oft schon in der Mutterlauge schnell undurchsichtig, weiss und bröckelig, wie eine aus anderen Krystallindividuen gebildete Pseudomorphose. Bisweilen wird die Hälfte eines Krystalls undurchsichtig weiss, während die andere klar bleibt. Diese Veränderung ist mit dem Verlust von 1 Atom Wasser verbunden. In Ammoniak ist dieses Salz so viel weniger löslich, dass seine gesättigte Lösung durch Zumischung von Ammoniak zu einem Krystallbrei gesteht. Bei 150° erleidet dieses Salz eine merkwürdige Veränderung,

es wird in Paramid und euchronsaures Ammoniak verwandelt. (Wöhler.)

b. Saures $(\dot{N}\dot{H}^4 + 3C^4O^3) + 6\dot{H}$. Es krystallisirt ebenfalls in rhombischen Prismen. (Erdm. u. March.) Es entsteht nach längerem Kochen des aufgelösten neutralen Salzes unter Entwickelung von Ammoniak, oder beim Erhitzen der Euchronsäure mit Wasser von 200°. (Wöhler.)

4. *Mellithsaurer Baryt*, $\dot{B}aC^4O^3 + \dot{H}$. Bei der Bildung durch wechselseitige Zersetzung mit dem Ammoniaksalz und Chlorbarium scheidet es sich als eine dicke, gallertförmige Masse ab, die jedoch später zu glänzenden Krystallschuppen zusammensinkt. Aus sehr verdünnten Lösungen wird es in feinen Nadeln erhalten. Nach dem Trocknen bildet es eine fast silberglänzende blättrige Masse. Das Wasseratom geht erst bei ungefähr 330° weg. (Schwarz.)

5. *Mellithsaurer Strontian.* Weisser, pulveriger Niederschlag. (Klaproth.)

6. *Mellithsaurer Kalk*, $\dot{C}aC^4O^3 + ?\dot{H}$, entsteht bei der wechselseitigen Zersetzung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium in Gestalt grosser weisser Flocken, die nach dem Trocknen weisse, aus feinen, seidenartigen Prismen bestehende, sehr leichte, biegsame Massen bilden. (Wöhler.)

7. *Mellithsaure Talkerde*, $\dot{M}gC^4O^3 + 6\dot{H}$. Als ich Mellithsäure mit frischgefällter kohlensaurer Bittererde neutralisirte, schieden sich, in dem Maasse, als die Säure damit gesättigt wurde, klare, ölige Tropfen (a) ab, die beim Erwärmen sich trüben und Fettconsistenz

besitzen. Giesst man die warme Flüssigkeit davon ab, so erttarrt die trübe, schmierige Masse zu einem festen Stück (b), an welchem kleine Krystalle zu sehen sind. Es ist in kaltem und warmem Wasser gleich schwer, und wie es scheint in kaltem Wasser noch leichter löslich. Die Lösung reagirt neutral, und schmeckt schwach kühlend und süsslich. Beim Verdampfen dieser Lösung setzen sich wollige Krystallbäuschchen ab, die aus sehr feinen, kurzen Nadeln bestehen. Giesst man zu der etwas concentrirten, wässrigen Lösung ungefähr ein gleiches Volumen Alcohol, so wird die Flüssigkeit milchig; nach 4 bis 5 Stunden setzen sich daraus kleine, aber deutlich krystallisirte rhombische Prismen ab (c). Bei Zusatz von mehr Alcohol bleibt die Flüssigkeit noch nach acht Tagen milchig. Die durch's Erwärmen zu einem trüben Stück erstarrten Tropfen (oben mit b bezeichnet) enthalten in 100 Theilen:

	gefunden	berechnet
Talkerde	17,52	16,83
Mellithsäure	40,17	39,16
Wasser	41,75	44,01
	99,45	100,00

Die klaren Krystalle (c) enthalten 7 At. Wasser, sie bestehen aus:

	gef.	ber.
Talkerde	15,43	15,97
Mellithsäure	36,57	37,02
Wasser	48,00	47,06
	100,00	100,65

Die klaren, öligen Tropfen (a) gaben 15% Talkerde. Es kommt darin dem Salze mit 7 Atomen Wasser sehr nahe. Beim Erwärmen geht es unter Verlust von 1 At. HO über in MgO,C^4O^3+6HO. Beide Salze wurden lufttrocken zur Analyse verwendet. Sie verlieren bei 100° getrocknet 27—30 Proc. Bei 150° verlieren sie das Uebrige, und das letzte Atom erst zwischen 175—180°. — Die Talkerde wurde, als solche, nach langsamem Verkohlen und zuletzt starkem Glühen des Salzes gewogen.

8. *Mellithsaures Zinkoxyd*, $\dot{Z}nC^4O^3+5\dot{H}$. Ich erhielt es beim Neutralisiren wässriger Mellithsäure mit frischgefälltem, kohlensaurem Zinkoxyd. Das Salz scheidet sich dabei als Krystallpulver aus, das unter dem Microscope aus vierseitigen, anscheinend rectangulären Prismen mit schrägen Endflächen bestehend erscheint. Es ist dies Salz in kaltem Wasser etwas löslich, und scheidet sich beim Erwärmen der Lösung bei 55—60° wieder als seidenglänzend krystallinischer Niederschlag ab. Es ist in verdünnten Säuren, auch in Mellithsäure leicht löslich. Bei 100° getrocknet verliert es 3 At. und bei 200—210° die beiden letzten Atome Wasser. Es besteht in 100 Theilen aus:

	gef.		ber.
Zinkoxyd	30,00	29,24	30,33
Mellithsäure	36,02	37,55	35,97
Wasser	33,66	33,66	33,69
	99,68	100,45	100,00

Aus der Lösung dieses Salzes in Wasser scheidet Alcohol ein Salz in käsigen Flocken ab, die sich unter

dem Microscope als ein Gewirre von sehr feinen Nadeln zeigen, die im Wasser leichter löslich sind. Dieses Salz enthält nur 3 Atome Wasser, welches schon bei 160° weggeht. Es besteht aus:

	gef.		ber.
Zinkoxyd	36,12	35,98	35,07
Mellithsäure	41,79	42,62	41,57
Wasser	22,35	21,57	23,36
	100,26	100,17	100,00

Das Zinkoxyd wurde als kohlensaures Zinkoxyd durch kohlensaures Natron in der Siedhitze gefällt, auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Ein Theil dieses Niederschlages wurde vom Filter genommen und im Platintiegel geglüht. Die noch auf dem Filter befindliche kleine Menge kohlensauren Zinkoxyds wurde nach der erhaltenen geglühten Menge auf ZnO berechnet und addirt. Die Mellithsäure wurde bei der ersten Analyse des ersten Salzes durch Silber gefällt und nach dem Glühen das Silber gewogen. Bei der zweiten Analyse des zweiten Salzes wurde sie als mellithsaures Blei (durch essigsaures Blei gefällt) bei 180° getrocknet und gewogen.

9. *Mellithsaure Thonerde*, $(\ddot{A}l + 3C^4O^3) + 18\dot{H}$. Diess ist die Zusammensetzung des natürlich vorkommenden Salzes, des Honigsteins oder Melliths. Er findet sich in durchsichtigen bis durchscheinenden Quadratoctaëdern von honiggelber bis wein- und wachsgelber, zuweilen auch röthlichbrauner Farbe und 1,5 spec. Ge-

wicht. Er findet sich vorzüglich in dem Braunkohlenlager zu Artern in Thüringen.

Beim Vermischen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit einer Alaunauflösung erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der 9,5 Proc. Thonerde und 48 Proc. Wasser enthält, aber nicht weiter untersucht ist.

Die bei der Zersetzung des Honigsteins mit kohlensaurem Ammoniak zurückbleibende Thonerde enthält kohlensaures Ammoniak und eine kleine Menge nicht ausziehbarer Mellithsäure. Wird sie in Salpetersäure gelöst und die concentrirte Lösung einige Zeit sich selbst überlassen, so bilden sich darin kleine, aber sehr scharfe und glänzende Krystalle, welche sowohl die Zusammensetzung als die Form des natürlichen Honigsteins haben. Sie sind Quadratoctaëder meist mit Abstumpfungen aller Ecken. (Wöhler.)

10. *Mellithsaures Eisenoxydul*, $\dot{Fe}^2C^4O^3 + 3\dot{H}$. Mellithsaures Ammoniak erzeugt mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen grünlich-weissen Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen wieder verschwindet. Kocht man diese Flüssigkeit eine kurze Zeitlang, so entsteht ein citrongelber Niederschlag, der beim Trocknen hell-olivengrün wird. Er besteht aus mycroscopischen Krystallen, die Octaëder-Würfel sind. (Beide Formen in gleichem Grade ausgebildet an einem Krystall = $O, \infty O \infty$ im Gleichgewicht.)

Der Niederschlag löst sich leicht in verdünnter Salzsäure zu einer grünlich-gelben Flüssigkeit. Die Lösung giebt mit Kaliumeisencyanür einen schwach

blau gefärbten, Ammoniak einen grünen Niederschlag. Bei 190° getrocknet verliert das Salz 18,4975 Procent und ist bräunlich geworden.

0,43625 Grm. gaben 0,11825 Eisenoxyd. Es besteht in 100 Theilen aus:

	gef.	ber.
Mellithsäure	32,51	32,65
Eisenoxydul	48,79	49,00
Wasser	18,50	18,35
	99,80	100,00

11. *Mellithsaures Manganoxydul*, $\dot{Mn}\,C^4O^3 + 6\dot{H}$. Ich erhielt das neutrale Salz durch Sättigen der Säure mit frischgefälltem kohlensauren Manganoxydul. Beim Erwärmen der klaren Flüssigkeit wird ein weisses Pulver gefällt, das unter dem Microscop, oder schon mit einer starken Loupe betrachtet, aus büschelförmig vereinigten feinen Nadeln besteht. Es ist in 800 Theilen heissem, viel leichter in kaltem Wasser löslich, und besteht in 100 Theilen aus:

	gef.			ber.
Manganoxydul	25,63	25,06	25,74	25,85
Mellithsäure	34,30	33,84	34,25	34,91
Wasser	40,07	41,10	40,01	39,24
	100,00	100,00	100,00	100,00

Das bei dem Glühen dieses Salzes zurückbleibende Manganoxyd-Oxydul wurde so lange geglüht und gewogen, als noch eine Gewichtszunahme bemerkbar war. (So bei der 1. und 3. Analyse.)

Bei der 2. Analyse wurde erst Ammoniak zugesetzt und das Mangan durch farbloses Schwefelammo-

nium als Schwefelmangan gefällt, dieses mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen, darauf der Niederschlag mit dem Filter in einem Becherglase mit Salzsäure digerirt und filtrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Natron in der Siedhitze gefällt, ausgewaschen und geglüht, und erst wie bei 1 u. 3. Analyse als Manganoxyd-Oxydul gewogen, dann zur Controle in Wasserstoffgas stark geglüht und nach dem Erkalten in Wasserstoffgas gewogen, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerklich war.

Die Mellithsäure wurde aus der beim Fällen des Mangans (bei 2. Anal.) erhaltenen Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber (siehe Silbersalze) als mellithsaures Silber gefällt und nach dem Zerstören dieses Salzes durch Glühen das metallische Silber gewogen und daraus die Mellithsäure berechnet, welche Zahl auch mit der 1. und 3. Anal. nahezu übereinstimmt. Das Wasser ergab sich aus der Differenz.

12. *Mellithsaures Nickeloxydul*, $\dot{N}iC^4O^3 + 8\dot{H}$. Wird Mellithsäure mit frischgefälltem kohlensauren Nickeloxydul in der Wärme neutralisirt, so scheidet sich in dem Maasse, als sich die Flüssigkeit dem neutralen Zustande nähert, eine graugrüne, ölig-schmierige Masse ab, die beim Erkalten trübe und fester wird und dann durch Kneten zwischen den Fingern ausgewaschen werden kann. Das Salz wird, der Luft ausgesetzt, zu einer glasigen, amorphen Masse, die ganz das Ansehen von Chrysopras hat. Nach und nach wird die Masse krystallinisch und bekleidet sich mit microscopischen, hellgrünen Blättchen. Dies Salz ist so hart,

dass es für die Analyse mit dem Hammer zerschlagen werden musste. Es ist in Wasser ziemlich schwer, leicht aber in verdünnter Salz- und Salpetersäure löslich. Bei 100° verliert es 4 Atome, bis 180° noch 3 At. Wasser. Das letzte Atom geht erst bei 300° weg. Die Analyse ergab in 100 Theilen:

	gef.		ber.
Nickeloxydul	23,95	23,64	23,83
Mellithsäure	30,47	30,20	30,49
Wasser	45,58	46,16	45,68
	100,00	100,00	100,00

Die Flüssigkeit, aus welcher dieses Salz sich abgeschieden hatte, setzte nach dem Verdunsten zarte, grüne, rhombische Prismen mit doppelter Zuschärfung an. Sie sind in Wasser viel leichter löslich, als das erstere; ebenso auch in verdünnten Säuren. Dieses Salz enthält nur 3 At. Wasser und besteht aus:

	gef.			ber.
Nickeloxydul	32,65	32,27	33,01	33,35
Mellithsäure	42,92	43,04	42,88	42,67
Wasser	24,43	24,69	24,11	23,98
	100,00	100,00	100,00	100,00

Bei der Analyse wurde das Nickel immer als metallisches Nickel in Wasserstoffgas geglüht und gewogen, nachdem das Salz durch Glühen an der Luft vollständig zerstört war.

13. *Mellithsaures Kobaltoxydul*, $\dot{C}oC^4O^3 + 6\dot{H}$, entsteht beim Eintragen von frischgefälltem kohlensauren Kobaltoxydul in eine wässrige Lösung von Mellithsäure. Das Salz scheidet sich nach und nach als

braune, dickflüssige Masse ab, die noch nach 24 Stunden flüssig war, aber beim Berühren mit einem Glasstabe zu einem festen Stück erstarrte, das, zerbrochen, im Innern kaum eine krystallinische Structur zeigte. In demselben Zustande erhält man das Salz, wenn man die eben beschriebene braune schmierige Masse bald nach ihrem Entstehen aus der warmen Flüssigkeit bis zum Erkalten mit einem Glasstabe stark umrührt, wobei ein weissliches, unter dem Microscope undeutlich krystallinisches Pulver (a) erhalten wurde. Dieses ist in Wasser sehr schwer löslich. Ein Theil erfordert 37,300 Theile kaltes Wasser zur Auflösung. Heisses Wasser nimmt viel mehr davon auf. Aus der Lösung in heissem Wasser scheidet sich das Salz in kleinen körnigen Krystallen (b) ab, die unter dem Microscope sich als kurze, rhombische Prismen zeigen. Es besitzt eine blassröthliche Farbe. Die Analysen dieser Salze geben fast gleiche Resultate:

	gef.			ber.
	a	b		
Kobaltoxydul	27,00	25,75	26,33	26,87
Mellithsäure	34,59	35,03	35,21	34,43
Wasser	38,41	39,22	38,46	38,70
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Bestimmung des Kobalts geschah wie bei den Nickelsalzen.

14. *Mellithsaures Kupferoxyd*, a. Neutrales, $\dot{C}uC^4O^3 + 3\dot{H}$. Neutrales Ammoniaksalz giebt mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd einen hellblauen, sehr voluminösen Niederschlag, der beim Auswaschen

zu einem schön hellblauen Krystallpulver zusammensinkt. (Wöhler.) Dieses Salz ist aber nicht rein, es enthält Ammoniaksalz. (Erdm. u. March.) Rein erhält man es durch Vermischen einer heiss gesättigten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit Mellithsäure. Der dicke, hellblaue Niederschlag verwandelt sich nach einiger Zeit in regelmässige Krystalle. (Liebig und Pelouze.)

b. Saures, $(\dot{C}u^2 + 3C^4O^3) + 12\dot{H}$. Eine kalte Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, mit freier Mellithsäure vermischt, bildet eine dicke, hellblaue Gallerte, in der sich nach einiger Zeit Krystallpunkte zeigen, die sich allmälig zu messbaren, durchsichtigen, dunkelblauen Krystallen vergrössern, in welche sich die ganze Gallerte verwandelt. Diese Krystalle haben die obige Zusammensetzung. (Erdm. u. March.)

Das Kupfersalz bildet mit Ammoniak zweierlei, dunkelblaue, rhomboëdrisch-krystallisirende Verbindungen, von denen die eine an der Luft unter Ammoniakverlust grün wird, die andere beständig ist. (Wöhler.)

15. *Mellithsaures Bleioxyd*, $\dot{P}b\,C^4O^3 + \dot{H}$. Dieses Salz entsteht durch Fällung einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Mellithsäure in Gestalt eines voluminösen Niederschlags, der aber später zu einem schweren, krystallinischen Pulver zusammensinkt. (Wöhler, Erdm. u. March.)

16 *Mellithsaures Quecksilberoxydul*, $\dot{H}gC^4O^3 + 2\dot{H}$. Sowohl freie Mellithsäure als die mellithsauren Alkalien geben mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung einen weissen, feinkörnigen Niederschlag, der sich

schwer absetzt und beim Auswaschen leicht durch's Filter geht. Der Niederschlag ist in heissem und kaltem Wasser so gut wie unlöslich. Salpetersäure löst ihn leicht auf. Beim Erhitzen bis 190° verliert er alles Wasser, und Quecksilber fängt an zu entweichen unter Schwärzung des Niederschlags. Bei schwachem Glühen verflüchtigt sich der Niederschlag ganz.

Der bei 100° getrocknete Niederschlag wurde, um das Oxydul in Oxyd überzuführen, mit starker Salpetersäure anhaltend digerirt, sodann die Salpetersäure durch concentrirte Salzsäure, welche während anhaltender Digestion in kleinen Antheilen zugegeben wurde, zerstört, darauf so weit als möglich verdampft und die Säure durch etwas Kali abgestumpft. Nach dem Fällen mit Schwefelammonium wurde das Quecksilbersulfuret auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter bei 100° getrocknet und gewogen. Nach dieser Analyse besteht das Salz aus:

	gef.	ber.
Quecksilberoxydul	76,55	75,92
Mellithsäure	16,85	17,52
Wasser	6,59	6,56
	99,99	100,00

17. *Mellithsaures Quecksilberoxyd,* $\dot{H}gC^4O^3 + 2\dot{H}$. Wird trockene Mellithsäure mit Quecksilberoxyd zusammengerieben, mit Wasser befeuchtet und ein wenig erwärmt, so wird die vorher rothgelbe breiartige Flüssigkeit weiss und erstarrt, wenn nicht zu viel Wasser angewendet wurde. — Mellithsäure giebt in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung einen voluminösen

Niederschlag, der sich gut auswaschen lässt, aber sehr langsam trocknet. Nach dem Trocknen sind es sehr feste, schwere Stücke. Der Niederschlag löst sich nicht in Wasser, leicht aber und besonders beim Erwärmen in concentrirter Salpetersäure. In der salpetersauren Lösung giebt wenig kohlensaures Kali einen weissen Niederschlag, der sich in überschüssigem kohlensauren Kali wieder auflöst. Beim Kochen scheidet sich rothbraunes basisches Salz ab. Ammoniak giebt keinen Niederschlag. Bei 200° getrocknet ist das Salz wasserfrei, bei höherer Temperatur wird es schmutzig-gelb, braun, bis zuletzt schwarz. In einer zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, setzt es nicht, wie das Oxydulsalz, sichtbare Quecksilberkügelchen in den kältern Theilen der Röhre an; die aus der Mellithsäure abgeschiedene Kohle ist so fein, dass sie bei schwacher Rothglühhitze in Wallung kommt, sich mit den Quecksilberdämpfen in dem obern Theile der Röhre ansetzt, wieder abfällt etc. Der Glühverlust betrug 35,018 Procent. 2 Atome Wasser und 2 Atome Kohlensäure betragen in dem bei 100° getrockneten Niederschlage 35,602 Proc. In dem zurückbleibenden Gemenge von 1 At. Quecksilber und 2 At. Kohlenstoff kann das Quecksilber nicht mit der Loupe erkannt werden. Beim Befeuchten mit Alcohol werden die Quecksilberkügelchen sichtbar und vereinigen sich nach dem Behandeln mit etwas Salzsäure und Wasser zu einer Kugel. — Nach dem Trocknen über Schwefelsäure betrug die Quecksilbermenge 55,790 Procent.

Der bei 100° getrocknete Niederschlag enthielt in 100 Theilen:

	gef.		ber.
Quecksilberoxyd	61,49	60,25	62,08
Mellithsäure	28,14	41,92	27,59
Wasser	10,37		10,33
	100,00	102,17	100,00

Bei der ersten Analyse wurde das Salz in wenig concentrirter Salzsäure gelöst und nach dem Verdünnen mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Quecksilbersulfuret wurde bei 100° getrocknet und gewogen.

18. *Mellithsaures Silberoxyd*, AgC^4O^3. Das Salz enthält kein chemisch gebundenes Wasser, wiewohl es eine kleine, unwesentliche Menge Wassers hartnäckig zurückhält. Es entsteht als krystallinischer Niederschlag durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit freier Mellithsäure. Nur auf diese Weise ist er frei von andern Salzen zu erhalten. Am Lichte oder beim Erhitzen bis 200° wird es nur dann geschwärzt, wenn es ammoniakhaltig ist. Unter dem Microscope erkennt man, dass es aus quadratischen Tafeln mit abgestumpften Ecken besteht. Beim stärkern Erhitzen verpufft es schwach und hinterlässt zuletzt reines Silber. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas bis zu 100° verwandelt es sich in dunkelbraunes mellithsaures Silberoxydul, welches mit Wasser eine dunkelbraune saure Lösung bildet, die sich bald unter Absatz eines Silberspiegels in eine farblose Lösung von mellithsaurem Silberoxyd in freier Mellithsäure verwandelt. (Wöhler, Liebig u. Pelouze, Erdm. u. March.)

Mellithsaures Silberoxyd-Kali entsteht, wenn man eine durch Salpetersäure etwas saure Lösung von mellithsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Nach einiger Zeit krystallisirt das Doppelsalz in kleinen, niedrigen, symmetrischen 6seitigen Prismen mit gerade angesetzten Endflächen. Sie sind klar, stark glänzend und enthalten Wasser, nach dessen Verlust sie undurchsichtig werden. Beim stärkeren Erhitzen blähen sie sich plötzlich, mit einer Art von Verpuffung, zu einer sehr langen, gewundenen Gestalt auf, aus Silber und kohlensaurem Kali bestehend. (Wöhler.)

19. *Mellithsaures Palladiumoxydul.* Palladiumoxydul, durch Ausfällen von Palladiumchlorür mit kohlensaurem Natron in der Siedhitze erhalten, neutralisirt die Mellithsäure vollständig. Das entstandene Salz krystallisirt aus der braunen, syrupdicken Lösung nicht heraus. Es lässt nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne ein braunes, amorphes Pulver, das in verdünnten Säuren sehr leicht mit der dem Palladium eigenen braunen Farbe auflöslich ist. Ammoniak löst es unter Abscheidung einer geringen Menge eines braunen, flockigen Niederschlags zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die nach langsamem Verdunsten Gruppen von schönen, farblosen Krystallen absetzt, die aus feinen, rhombischen Prismen bestehen. Die Krystalle sind oft zu Zwillingen und Drillingen verwachsen, wie sie beim natürlichen Bleicarbonat vorzukommen pflegen.

Bei 150° getrocknet hatte es 12,3 bis 12,7 Proc. Wasser nebst einem Antheile Ammonium verloren.

Bei weiterem Erhitzen gingen noch Spuren von Wasser und Ammoniak weg, welches jetzt deutlich zu riechen war. Das Palladium wurde als solches nach dem Glühen in Wasserstoffgas gewogen. Es betrug 37,9 Procent.

Trocknes Palladiumchlorür löst sich in concentrirter wässriger Mellithsäure leicht auf. Ammoniak bewirkt darin den bekannten fleischrothen Niederschlag von Palladiumchlorür-Ammoniak, der bei geringem Ueberschuss von Ammoniak in gelinder Wärme wenig, beim Kochen aber sich vollständig löste. Die so erhaltene wasserklare Flüssigkeit liefert beim Verdunsten zarte spiessige Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem aber leicht löslich sind. Alcohol scheidet aus der Lösung dieses Salzes in Wasser einen bräunlich gelatinösen Niederschlag ab, der nach einigem Stehen graugelb und undeutlich krystallinisch wird. Das weisse krystallisirte Salz verliert bei 100° getrocknet 7,595 Proc. Wasser. Bei weiterem Erhitzen geht Salmiak weg und es ist dann nicht mehr ganz in kochendem Wasser löslich. Nach dem Glühen (in Wasserstoffgas) hinterlässt es 32,91 Proc. Palladium.

Mellithsaures Palladiumoxydul-Natron. Es entsteht beim Vermischen von mellithsaurem Palladiumoxydul mit mellithsaurem Natron. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in der seltenen Form trigonaler Pyramiden, die auf beiden Seiten scharf ausgebildet und deren je zwei Individuen um 180° in der Längsaxe

verdreht in einander gewachsen sind. Es enthält 24 Proc. Palladium.

Mellithsaures Palladiumoxydul-Kali. Es entsteht ebenso wie das Natronsalz, jedoch unter Abscheidung eines geringen braunen Niederschlags. Es ist an der Luft zerfliesslich und krystallisirt (über Schwefelsäure) in undeutlich warzenförmig gruppirten Prismen.

20. *Mellithsaures Strychnin*, $(\dot{S}tr,HO,C^4O^3+HO,C^4O^3)+\dot{H}$. In einer Lösung von Mellithsäure in Alcohol erzeugt eine Lösung von Strychnin in Alcohol einen weissen, deutlich krystallinischen Niederschlag, der nach dem Trocknen blendend weiss und schimmernd ist. Er löst sich in 1500 Theilen kaltem und etwa 650 Theilen heissem Wasser auf, woraus er sich beim Erkalten in feinen, seidenglänzenden, büschelförmig gruppirten, 1—2‴ langen Prismen absetzt. Kalter Alcohol löst kaum eine Spur davon auf, und heisser ungefähr $^1/_{2000}$, die sich nach dem Erkalten als feinkörniger Niederschlag ausscheiden. Das krystallisirte Salz verliert bei 100° 1,2 % Wasser, bei 120° 1,7 % ohne eine merkliche Spur einer Ammoniakentwickelung. 1,7 % macht ungefähr 1 Atom Wasser in der Zusammensetzung des Salzes aus.

Die Analyse dieses Salzes wurde auf die Weise gemacht, dass seine Auflösung in heissem Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, das mellithsaure Silberoxyd nach dem Auswaschen und Trocknen verbrannt und aus der Silbermenge die der Mellithsäure berechnet wurde. Der Unterschied nach Abzug von 1 Aeq. Strychnin wurde als das zur Constitution des

Salzes erforderliche Wasser genommen. Zwei Analysen gaben:

	gef.		Nach der Formel
Mellithsäure	21,27	20,50	21,02
Strychnin	73,94	71,26	73,07
Wasser	5,91	5,91	5,91
	101,12	97,67	100,00

Hiernach ist das Salz zweifach-mellithsaures Strychnin mit 1 At. Krystallwasser = $C^{42}H^{22}N^2O^4 + 2HOC^4O^3 + HO$.

Beim Erhitzen bis 170° fängt das Salz an gelb zu werden, ist bei 180° hellkastanienbraun und bei 200° gran. In höheren Temperaturen schmilzt es, bläht sich auf und giebt etwas ammoniakalische Produkte. Nach dem Erhitzen bis 180° ist es nicht mehr ganz in siedendem Wasser und auch nicht in verdünnter Salzsäure löslich. Der gelöste Theil hat eine gelbliche Farbe und giebt mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, der unter dem Microscope aus Würfeln bestehend erscheint. Ungelöst hinterbleibt ein kastanienbraunes Pulver, das in Ammoniak leicht, in Kali weniger leicht löslich ist. Concentrirte Salzsäure löst es nicht ganz; concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert; von concentrirter Salpetersäure wird es beim Erwärmen damit prächtig roth gefärbt und zu einer Flüssigkeit gelöst. Aus diesen Lösungen in starken Säuren wird es durch Wasser in verschiedenen gelben Farbennüancen gefällt. Der Niederschlag aus der Salzsäurelösung ist nussbraun, der Niederschlag aus der Schwefelsäurelösung hellzimmtbraun

und, der aus der Salpetersäurelösung strohgelb. Mit dem bei 180° getrockneten mellithsauren Strychnin lässt sich durch chromsaures Kali und Schwefelsäure nicht mehr die charakteristische Reaction auf Strychnin hervorbringen, die sich bei dem nicht so getrockneten Salze sehr deutlich zeigt.

21. *Mellithsaures Chinin.* Bringt man die Lösungen der Mellithsäure und des Chinins in Alcohol zusammen, so entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag, der beim Auswaschen mit wässrigem Weingeist krystallinisch wird und aus perlmutterglänzenden, sehr stumpfwinkligen, rhombischen Tafeln besteht.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in wässrigem Alcohol. Leichter ist es in heissem Wasser löslich, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten als krystallinisches Pulver wieder abscheidet. Verdünnte Salzsäure und Salpetersäure lösen es leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer goldgelben Flüssigkeit, die beim Verdünnen farblos wird und bläulich schillert. — Für sich erhitzt verliert es bei 100° fast kein Wasser, wird bei 130° schwefelgelb, giebt etwas Wasser mit Spuren von Ammoniak aus, 3,5—4 % betragend; bei 200° wird es grau, schmilzt später und erstarrt beim Erkalten zu braunen amorphen Tropfen. Beim Verkohlen bläht es sich stark auf und giebt alkalisch reagirende Producte.

Dieses Salz scheint ebenfalls auf 1 Aeq. Chinin 2 Aeq. Mellithsäure zu enthalten. Die Analyse gab 37,5 und 38,0 Procent, nach der Rechnung müsste es 37 Procent enthalten.

21. Wird feingepulvertes mellithsaures Chinin längere Zeit einer Temperatur von 150° ausgesetzt, so wird es schwefelgelb und verliert etwas über 13 % an seinem Gewichte. Es ist jetzt in heissem Wasser unter Abscheidung einer gräulich-gelben, klebrigen Masse löslich. Kaltes Wasser lässt diese klebrige Masse in Form eines gelben Pulvers ungelöst, welches bei 80 bis 90° schmilzt und beim Erkalten zu einer dunkel-gelbbraunen, spröden Masse erstarrt. Sie ist in kaltem Ammoniak schwer löslich und schwillt beim Erwärmen damit etwas auf. Verdünnte Säuren lösen sie beim Erwärmen leicht auf mit gelber Farbe, aus welchen Lösungen sich beim Erkalten gelbe Flocken absetzen. — Aus dem in Wasser löslichen Theile des so veränderten mellithsauren Chinins konnte Mellithsäure nicht wieder erhalten werden. Beim Verdunsten dieser Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne blieb ein weisser, in Ammoniak unlöslicher Rückstand.

22. *Mellithsaures Cinchonin.* Alcohol erzeugt in der neutralen Flüssigkeit, welche man beim Zusammenbringen gleicher Aequivalente Mellithsäure und Cinchonin erhielt, einen weissen krystallinischen Niederschlag, der in ziemlich viel heissem Wasser löslich ist und sich daraus nach einigem Abdampfen wieder krystallinisch abscheidet. Er verhält sich gegen Reagentien wie die übrigen Cinchoninsalze. Beim Erhitzen bis 100° verliert er gegen 3,27 % an seinem Gewichte, was ungefähr 1 Atom Wasser in dem neutralen Salze ausmacht. Bei 130—140° wird er gelblich und giebt Spuren von Ammoniak und noch etwas

Wasser aus. In höherer Temperatur schmilzt er, bläht sich auf und verbrennt unter Entwickelung von ammoniakalischen Producten und einem cyanähnlichem Geruche, mit russender Flamme. Die Analyse ergab in 100 Theilen: 37,4 bis 37,6 Procent Mellithsäure, die ebenso bestimmt wurde wie bei dem Strychninsalze, demnach es ebenfalls ein saures Salz zu sein scheint.

Eine wässrige, concentrirte Lösung der Mellithsäure mit Cinchonin neutralisirt, scheidet beim Abdampfen ein krystallinisches Salz ab, worin ich einmal 39 Proc. und ein anderes mal 36,7 Proc. Mellithsäure fand; die Mengen des zur Analyse verwendeten Salzes waren jedoch zu gering, um daraus bessere Resultate zu erlangen.

23. *Mellithsaures Morphin.* Morphin sättigt die Mellithsäure in wässriger Lösung vollkommen. Bei langsamem Abdampfen der neutralen Flüssigkeit scheiden sich mehr und mehr ölige Tröpfchen ab, die erst obenauf schwimmen, sich aber bald am Boden sammeln und zu einer bräunlich-gelben zähen Flüssigkeit vereinigen. Sie ist in heissem Wasser wieder löslich und scheidet sich wie oben beim Verdunsten wieder ab.

Mellithsäure bloss zur Hälfte neutralisirt und die Flüssigkeit schnell erwärmt, scheidet einen Niederschlag ab, der unter dem Mieroscope aus feinen Nadeln bestehend erscheint. Er ist in Alcohol und Aether nicht und in heissem Wasser weniger als in kaltem löslich. Verdünnte Säuren, sowie Kali und Ammoniak lösen das Salz leicht auf. Die Lösung in Ammoniak setzt einen kleinen Theil reines Morphin

ab. Dieselbe Lösung giebt beim Verdunsten kleine Krystalle, die nicht die Form des mellithsauren Ammoniaks haben.

Das oben beschriebene krystallisirte Salz verliert bei 105—110° 2,10 % und bei 130° 3,6—3,9 % an seinem Gewichte, wobei jedoch schon eine Reaction auf Ammoniak wahrzunehmen war. Bei weiterem Erhitzen wird es gelblich, verliert noch etwas Wasser und Ammoniak, verbrennt später mit leuchtender Flamme und hinterläßt eine leichte, schwammige Kohle, die langsam verbrennt. Die Analyse ergab:

	gefunden		berechnet
Morphin	74,8603	72,2003	71,5
Mellithsäure	25,2104	24,6512	24,0
Wasser	3,6721	3,9218	4,5
	103,7428	101,7732	100,0

Hiernach scheint dieses Salz zweifach-mellithsaures Morphin zu sein; $= C^{34}H^{19}NO^6 + 2HOC^{12}O^3$.

24. *Mellithsaures Solanin.* Mit Solanin bildet die Mellithsäure ein neutral reagirendes Salz, das beim Verdampfen der wässrigen Lösung als amorphe, klebrige Masse zurückbleibt, die in Wasser, diesem eine saure Reaction ertheilend, nur noch theilweise darin löslich ist. Mit Alcohol verhält es sich ebenso.

25. *Mellithsaures Furfurin.* Wässrige Mellithsäure mit Furfurin neutralisirt, setzt schon nach wenigen Minuten warzenförmig gruppirte, feine Krystalle ab. In heissem Wasser ist das Salz leicht löslich, und scheidet sich in schönen Prismen ab, deren Form dem monoklinoëdrischen Systeme angehört. Beim Umkry-

stallisiren dieses Salzes schied sich jedesmal eine kleine Menge eines dunkelgrünen Pulvers ab, das in Alcohol mit grüner Farbe löslich war. Das mehreremals umkrystallisirte Salz war immer noch schwach gelblich gefärbt; Kohle nahm die Farbe nicht weg. Zerrieben war es ganz weiss. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte zu einer farblosen Flüssigkeit, auf welcher kleine gelbe Tröpfchen von Furfurol schwimmen, die sich beim Erwärmen mit intensiv gelber Farbe auflösen. Concentrirte Schwefelsäure färbt das gepulverte Salz bei gewöhnlicher Temperatur braunroth, und löst es mit braunrother Farbe. Bis zu einem gewissen Punkte erhitzt wird die Schwefelsäurelösung schwarz, und Wasser fällt daraus braune Flocken. Concentrirte Salzsäure scheidet aus dem Salze sogleich Furfurol ab. Bit Ammoniak erwärmt verwandelt sich ein Theil des Salzes in einen gelblich-grauen, schmierigen, beim Erhalten krystallinisch erstarrenden Körper, der sich nicht in wässrigem Ammoniak löst. Aus der Lösung des Salzes in Ammoniak lassen sich deutliche Krystalle von der Form des mellithsauren Ammoniaks erhalten.

Bis 100° erwärmt erleidet es einen Gewichtsverlust, 0,26—0,28 Procent betragend. Zwischen 100° und 125° getrocknet verliert es 5,281 Procent Wasser. Bei 130° fängt es an gelblich zu werden, ist bei 150° nussbraun und beginnt sich aufzublähen.

Mit salpetersaurem Silber giebt mellithsaures Furfurin einen weissen Niederschlag, der aber heftiger

verpuffte, als es gewöhnlich mellithsaures Silber zu thun pflegt.

Bringt man gleiche Aequivalente Mellithsäure und Furfurin zusammen, so erhält man dasselbe Salz, wenigstens seiner Krystallform nach. In diesem Salze fand ich bei 125° getrocknet 5,7 Procent Wasser. Bei dem früher dargestellten Salze erhielt ich 5,2 % und 5,5 Procent Wasser.

26. *Mellithsaures Anilin.* Bringt man in eine concentrirte Mellithsäurelösung wässriges Anilin und schüttelt stark durch einander, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, aus welcher Anilin sich wieder in Tropfen abscheidet, um welche sich aber dann schnell ziemlich grosse Krystallblättchen ansetzen, welche ganz das Ansehen der Benzoësäure haben. Setzt man zu einer concentrirten wässrigen Mellithsäurelösung einige Tropfen reines Anilin, so schwellen diese darin an, lösen sich beim Zerdrücken und Umrühren schnell auf und setzen bei freiwilligem Verdunsten, so wie oben, klare Krystallblättchen ab. Diese Krystalle lösen sich leicht in wenigem heissen Wasser, woraus sie beim Erhalten als flimmernder Niederschlag wieder abgeschieden werden. Alcohol löst sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich auf. Beim Abwaschen mit Alcohol werden die klaren Krystallblättchen trübe, wahrscheinlich unter Wasserverlust. Beim Erwärmen lösen sie sich in Alcohol auf und beim Verdampfen desselben setzen sich kleine citrongelbe Körnchen und später krystallinische Rinden ab. Von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und

Salzsäure wird das Salz bei gewöhnlicher Temperatur wenig angegriffen, auch nicht aufgelöst. Beim Erwärmen mit diesen Säuren wird es zersetzt. Ammoniak löst es leicht auf. Bei 100° getrocknet verliert es blos 0,126 Procent an seinem Gewichte. Bei 150° fängt es an gelblich zu werden und riecht schwach nach Anilin. Weiter erhitzt schmilzt es zu braunen Tropfen und sublimirt zum Theil in kleinen diamantglänzenden Blättchen, die in Wasser und Alcohol fast unlöslich sind. Ich untersuchte mit Alcohol abgespülte (und dadurch trübe gewordene) Krystalle.

0,0978 bei 100° getrocknetes Salz in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt gab mellithsaures Silber, das nach dem Zerstören der Säure durch Glühen 0,0987 Grm. metallisches Silber hinterliess. Diess entspricht 44,9 Proc. Mellithsäure. Hiernach scheint das Salz auf 1 Atom Anilin 2 At. Säure zu enthalten. Nach der Formel $C^{12}H^7N + 2HO\,C^4O^3$ müsste es 44,4 Proc. Mellithsäure enthalten.

27. *Mellithsäure und Harnstoff* verbinden sich nicht direct mit einander. Ziemlich concentrirte Mellithsäurelösung nimmt 10—12 Theile Harnstoff auf, ohne ihre sauren Eigenschaften zu verlieren. Bringt man gleiche Aequivalente Mellithsäure und Harnstoff zusammen, so erhält man nach dem Verdunsten zur Trockne eine krystallinische Salzmasse, die undurchsichtig wird. Aus der fast syrupdicken Flüssigkeit schieden sich Krystalle ab, die dem Harnstoff ähnlich sehen. Sie sind in weniger als $^1/_2$ Theile Wasser und leicht in Alcohol löslich. Die Lösung reagirt sauer.

Setzt man zu der Lösung dieses Salzes einige Tropfen Ammoniak und etwas Alcohol, so scheiden sich nach einigen Minuten zarte, stark glänzende, rhombische Prismen ab, die vielleicht ein Doppelsalz sind von mellithsaurem Harnstoff mit mellithsaurem Ammoniak. In Wasser sind sie leicht, in Alcohol fast unlöslich. Der Luft ausgesetzt werden sie sehr bald weiss und zerfallen.

5

Versuche

über

die Entstehung

des Cyans.

Inaugural-Dissertation

von

H. Rieken.

Göttingen,

Druck von Ernst August Huth.

1851.

In dem Bereiche der Chemie giebt es nur wenige Körper, welche in dem Maasse die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben und von so wichtigen Folgen für die chemische Theorie und die practische Anwendung geworden sind, wie das Cyan.

Die bekannte Farbe, das Berlinerblau, war diejenige seiner zahlreichen Verbindungen, welche zuerst entdeckt wurde und aus welcher sich allmählich die vielverzweigten chemischen Verhältnisse desselben entwickelt haben. Sie wurde im Jahre 1704 von Diesbach, einem Farbenfabrikanten in Berlin, durch Zufall entdeckt. Er hatte die Absicht, Florentinerlack durch Fällung einer Abkochung von Cochenille, Alaun und Eisenvitriol vermittelst eines fixen Alkalis zu bereiten und wandte dazu ein Kali an, das der bekannte Alchimist Dippel schon mehrmals zur Reinigung des nach ihm benannten thierischen Oeles benutzt hatte. Bei der Gelegenheit erhielt er nun, statt des gewöhnlichen rothen, einen schön blauen Niederschlag.

Diese sehr auffallande Abweichung theilte er an Dippel mit, der den Grund dazu ganz richtig in der Einwirkung des angewandten Kalis auf Eisenvitriol suchte.

Sein thierisches Oel bereitete er aus getroeknetem Blut, daher kam er auf den Versuch, durch Anwendung von Blut Berlinerblau hervorzubringen.

Durch Calciniren von Alkali mit Blut gelang es ihm auch, einen Körper darzustellen, dessen Lösung in Wasser, mit Eisenvitriol versetzt, Berlinerblau gab.

Diese Entdeckung hielt er geheim, weil die neue blaue Farbe im Handel wegen ihrer Schönheit und Unschädlichkeit sehr geschätzt wurde.

Einige Jahre später wurde dieselbe Bereitungsmethode des Berlinerblaues jedoch schon bekannt durch einen Engländer, Woodward.

Gleich nach dem Bekanntwerden der ersten Bereitungsart des Blaues entdeckte schon Brown, dass sich derselbe Körper, der sich nach dem Calciniren von Blut mit einem Alkali durch Wasser auslaugen lässt, und dessen Lösung man Blutlauge nannte, sich auch bildet, wenn andere thierische Substanzen, als Wolle, Fleisch, gebranntes Hirschhorn u. s. w., mit einem Alkali calcinirt werden.

Wenn gleich nun schon die Fabrication der neuen blauen Farbe im Grossen betrieben wurde, so geschah diess doch nur auf rein empirischen Wege und

man blieb noch weit davon entfernt, sich von seiner Natur und Entstehungsweise Rechenschaft geben zu können. Da man zu seiner Bereitung eine Auflösung von Eisenvitriol und Alaun anwandte, woraus man durch Blutlauge die Farbe präcipitirte, so leitete man die Farbe bald von der Thonerde, bald vom Eisen ab.

Die meisten Chemiker jener Zeit, wie namentlich Brown, Geoffroy u. a., glaubten, dass die blaue Farbe von einem bituminösen Principe herzuleiten sei, welches durch das Blut aus dem Eisen entwickelt und an die Thonerde gebunden werde. Andere Chemiker, wie z. B. Menon, erklärten die blaue Farbe für die eigenthümliche Farbe des reinen Eisens, die das Blut zum Vorschein gebracht haben sollte, indem es das Eisen geläutert habe.

Erst nach einem Zeitraume von vierzig Jahren setzte Macquer eine andere Meinung an die Stelle der seiner Vorgänger, indem er aussprach, dass das Alkali während des Glühens mit den kohlenstoffhaltigen Substanzen sich mit dem brennbaren Wesen, dem Phlogiston, sättige und dieses dann an das Eisen abtrete, das damit überladen und von den Säuren getrennt werde. Bei seinen weiteren Versuchen entdeckte Macquer, dass, wenn man das Berlinerblau mit Aetzlauge übergiesst, diese ihm den Farbestoff entzieht, und dadurch die Eigenschaft bekommt, das Eisen aus seinen Lösungen mit schöner blauer Farbe zu fällen.

Solches Kali nannte er phlogistisirtes Kali (Kali

phlogisticatum) und die Lösung desselben nannte er auch Blutlauge (lixivium sanguinis).

Macquer's Ansicht blieb lange Zeit die geltende, bis endlich im Jahre 1775 das färbende Princip durch Bergmann als eine besondere Säure erkannt wurde, die den Namen Berlinerblausäure erhielt.

Von da an beobachteten andere Chemiker, als Delius, Scopoli, Fontana, Deyeux, Parmentier und Landriani, aufmerksamer die Produkte, welche das Berlinerblau liefert, wenn es geglüht wird, sowohl für sich als auch mit anderen Substanzen zusammen. Sie fanden, dass bei dieser Operation vorzüglich eine Menge von Ammoniakgas entwickelt werde, und darauf gestützt, sprachen sie die Ansicht aus, dass das Berlinerblau in seiner Mischung etwas Analoges enthalte wie die thierischen Substanzen.

Durch Scheele's wichtige Arbeiten wurde schon mehr Licht über diesen Gegenstand verbreitet. Er entdeckte 1782 die Blausäure. Er fand bei der Untersuchung der Blutlauge, dass sie durch Schwefelsäure zersetzt wird und durch Destillation dann einen Dunst liefert, der das Eisenoxyd blau färbt; dann zeigte er, dass beim Glühen von Berlinerblau derselbe Dunst erhalten wird und auch Ammoniakgas, das zum Theil damit gesättigt ist; ferner beobachtete er, dass die Blutlauge selbst Eisen auflöst, dass das Eisen die Eigenschaft besitzt, die färbende Säure in einem hohen Grade zu fixiren, dass aber Säuren und Feuer diese Säure zu verflüchtigen oder zu zerstören vermögen.

Scheele stellte die Blausäure dar, indem er Berlinerblau, rothes Quecksilberoxyd und Wasser so lange kochte, bis die blaue Farbe verschwunden war, dann setzte er der Flüssigkeit Eisenfeile und Schwefelsäure hinzu und destillirte einen Theil der Flüssigkeit ab. Das Destillat rectificirte er über etwas Kreide, um etwaige Spuren von Schwefelsäure fortzuschaffen.

Scheele erkannte auch noch, dass bei der trockenen Destillation des blausauren Kalis Ammoniakgas und Kohlensäure erhalten werden; ferner fand er, dass durch Weissglühen von Holzkohlen, Kali und Salmiak eine gute Blutlauge gebildet werden könne.

Aus dem letzten Umstande folgerte er, dass die Blausäure zusammengesetzt sei aus Ammoniak und fein zertheilter Kohle.

Nach Scheele experimentirte Westrumb mit Berlinerblau und glaubte gefunden zu haben, dass die Phosphorsäure einen wesentlichen Bestandtheil des Berlinerblaues ausmache, was jedoch bald widerlegt wurde durch Hassenfratz, der durch seine Experimente zeigte, dass die Phosphorsäure, die sich in dem meisten Berlinerblaue nachweisen lässt, eine zufällige Verunreinigung desselben ist.

Berthollet verdanken wir ebenfalls einige Fortschritte in der richtigeren Erkenntniss des Berlinerblaues. Er wandte 1787 das neue System, das sich nach der Entdeckung des Sauerstoffes in der Chemie Geltung verschafft hatte, an, um Scheele's Versuche zu erklären.

Er erkannte, dass das blausaure Kali, das durch Entfärbung des Berlinerblaues vermittelst Aetzlauge gewonnen wird, Eisen enthält; er beobachtete auch, dass sich aus einer Lösung des blausauren Kalis Berlinerblau ausscheidet nach Zusatz von Schwefelsäure, wenn die Sonne darauf wirkt; er erkannte auch, dass Salzsäure mehr Blausäure aus dem blausauren Kali auszuscheiden vermöge wie Schwefelsäure.

Er studirte die Einwirkung der oxydirten Salzsäure (Chlors) auf Blausäure, und fand, dass die oxydirte Salzsäure dabei wieder in gewöhnliche Salzsäure umgewandelt werde, die Blausäure aber dadurch reizender, flüchtiger und weniger geschickt gemacht werde, sich mit Alkalien zu verbinden. Er zeigte noch, dass die Blausäure nicht Ammoniak als solches enthalte, sondern nur die Bestandtheile desselben und ausser Stickstoff und Wasserstoff noch Kohlenstoff.

Bedeutende Schritte weiter in der Kenntniss der Blausäure und namentlich ihrer Verbindungen geschahen durch Proust und durch Ittner. Letzterer stellte zuerst durch Destillation von Cyanquecksilber mit Salzsäure die wasserfreie Blausäure dar, die er indessen für ein permanentes Gas hielt. Die Fabrication des Kaliumeisencyanürs, welches man früher Blutlaugensalz und nahher blausaures Eisenoxydul-Kali nannte, entwickelte sich allmälig zu einem Zweige der chemischen Industrie wegen der Anwendungen, die man davon in der Färberei macht.

Bohn und Schrader hatten unterdessen den Blau-

säuregehalt im Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser erkannt.

Erst ein ganzes Jahrhundert nach der Entdeckung des Berlinerblaues gelang es, eine klare Einsicht in die Natur dieser und anderer Cyanverbindungen zu gewinnen.

Diess geschah im J. 1814 durch eine meisterhafte Arbeit von Gay-Lussac, bei welcher er das Cyan entdeckte, die quantitative Zusammensetzung der Blausäure ausmittelte und sie als eine Verbindung von Wasserstoff mit einem zusammengesetzten Radical erkannte, das er, analog dem Namen Oxygen, Cyanogen nannte, von κύανος, blau, und γεννάω, ich erzeuge, weil es mit Eisen das Berlinerblau bildet. In Deutschland wurde dieser Name später in Cyan abgekürzt.

Alle Verbindungen, die bisher für blausaure Salze gehalten worden waren, erklärte er für Verbindungen dieses Radicals mit Metallen.

Die Entdeckung des Cyans wurde auch in der Hinsicht von so grosser theoretischer Wichtigkeit, als sie zuerst zur Aufstellung des Begriffs von zusammengesetzten Radicalen führte, indem sich dadurch herausstellte, dass es zusammengesetzte Körper geben kann, die sich wie einfache verhalten. Ganz besonders wichtig wurde diese Entdeckung für unsere Vorstellungen von der Constitution der organischen Körper.

Von nun an schritten die Kenntnisse über diesen Körper und über seine Verbindungen mit Riesenschrit-

ten voran. Es würde zu weit führen, alle in diesem Gebiete bis auf den heutigen Tag entdeckten Thatsachen speciell anzuführen; es möge genügen, einzelne der wichtigeren Momente aus dieser Geschichte kurz hervorzuheben.

Berzelius bewies zuerst die Constitution der Eisen-Doppelcyanüre und stellte die quantitative Zusammensetzung des Berlinerblaues fest. Davy entdeckte das Jodcyan, Faraday die Condensirbarkeit des Cyangases, Porret die Schwefelcyanwasserstoffsäure, Wöhler die Cyansäure und im Zusammenhange damit die Erzeugung des Harnstoffs ausserhalb des Organismus, — das erste Beispiel der Erzeugung eines organischen Körpers aus rein unorganischen Verbindungen.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet das Cyan ein farbloses Gas von 1,8187 spec. Gewicht, das sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit condensiren lässt, wenn man es bis zu — 18° abkühlt, oder wenn man es bis auf 1/4 seines Volumens zusammenpresst; unter — 34° abgekühlt erstarrt es zu farblosen Krystallen. Das Cyangas hat einen ganz eigenthümlichen Geruch und reizt die Augen zum Thränen. Ob es giftig sei, darüber hat man keine positive Erfahrung. Es ist brennbar und verbrennt mit einer schönen, blass-purpurfarbenen Flamme. Wasser absorbirt sein 4 1/2faches Volumen Cyangas und nimmt dadurch seinen so sehr stechenden Geruch an.

In diesem isolirten Zustande wird das Cyan durch Erhitzen des Cyanquecksilbers erhalten, welches

sich dabei in Metall und Cyangas zersetzt. Indessen bleibt hierbei stets eine braunschwarze Materie zurück, welche nicht reine Kohle ist, sondern eine stickstoffhaltige Kohle, welche Kohlenstoff und Stickstoff angeblich in demselben relativen Verhältniss enthalten soll, wie sie in dem Cyan enthalten sind. Sie ist darum auch Paracyan genannt worden. Diese Angaben bedürfen noch der Bestätigung.

Da bei der Verbrennung 1 Volumen Cyangas 2 Volumina Sauerstoffgas erfordert und damit 2 Volumina Kohlensäuregas und 1 Volumen Stickgas erzeugt, so besteht demnach das Cyan aus:

	Vol.	Aequiv.	In 100 Theilen
Kohlenstoff . . .	1	2	46,2
Stickstoff	1	1	53,8
verdichtet zu 1 Vol.			100,0

Das Aequivalent des Cyans ist demnach 325 und wird durch C^2N oder Cy ausgedrückt.

Rücksichtlich der Verbindungen, die das Cyan einzugehen fähig ist, verhält es sich ganz wie ein einfacher Körper und zeigt dabei in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den Salzbildern Chlor, Brom und Jod, zu denen es daher gerechnet zu werden pflegt. Seine Affinitäten sind indessen nicht so stark, dass es sich unmittelbar mit anderen Körpern verbinden könnte. Nur das Kalium und Natrium machen hiervon eine Ausnahme.

Mit dem Sauerstoff bildet das Cyan eine Säure, die Cyansäure, = CyO. Sie entsteht, wie die unter-

chlorige Säure, durch Einwirkung des Cyans auf die Alkalien. Die Hälfte des Alkalis wird in cyansaures Salz, die andere Hälfte in Cyanmetall verwandelt. Sie entsteht ferner durch Erhitzen von Cyankalium an der Luft oder mit Braunstein oder Bleioxyd. Im isolirten Zustande, als wasserhaltige Säure, wird sie durch Einwirkung der Wärme auf die damit isomere Cyanürsäure erhalten. Sie ist eine farblose, sehr flüchtige, höchst ätzende Flüssigkeit, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in einen festen, geruchlosen, weissen, damit isomeren Körper umsetzt.

Mit dem Wasserstoff bildet es die Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure = CyH. Sie entsteht durch Zersetzung der Cyanalkalien oder anderer Cyanmetalle mit wasserhaltigen Säuren oder Chlorwasserstoffsäure. Sie ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, betäubendem Geruch und Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist 0,7, ihr Siedepunkt + 26°,5, ihr Erstarrungspunkt — 15°. Sie ist das tödtlichste Gift.

Mit dem Schwefel bildet das Cyan einen neuen, radicalartigen Körper, das Schwefelcyan oder Rhodan = C^2NS^2, welches zwar bis jetzt noch nicht isolirt darzustellen ist, aber sowohl mit Wasserstoff als den meisten Metallen Verbindungen eingeht.

Mit dem Chlor bildet es zweierlei procentisch gleich zusammengesetzte, aber polymere Verbindungen. Die eine, = CyCl, ist ein höchst reizend riechendes, sehr giftiges Gas, welches bei — 15° li-

quid wird und bei — 18° krystallisirt; die andere, = $\dot{C}y^3\dot{C}l^3$, ist ein in farblosen Prismen krystallisirender, erst bei + 140° schmelzender und bei + 190° sublimirender, scharf riechender Körper, der sich mit heissem Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Cyanürsäure = $_2H0 + C^6N^3H0^4$ zerlegt, welche letztere sich durch den Einfluss der Wärme in wasserhaltige Cyansäure umsetzt.

Mit dem Brom und dem Jod bildet das Cyan sehr flüchtige, heftig riechende, farblose, in Prismen krystallisirende Körper.

Das Cyan verbindet sich ferner mit sehr vielen Metallen, und besonders gross ist seine Affinität zu den edlen Metallen. Diese Cyanüre haben die Eigenschaft, sich, ähnlich den Sauerstoffbasen und Säuren, unter einander zu verbinden zu Doppelcyanüren, von denen das ehemals sogenannte Blutlaugensalz, die Verbindung von Eisencyanür mit Kaliumcyanür, die merkwürdigste ist, da sie den Typus dieser ganzen Klasse repräsentirt, da sie die am ersten bekannt gewesene ist und da sie wegen ihrer technischen Anwendungen im Grossen fabrikmässig gewonnen wird. Sie ist daher jetzt auch das Material zur Darstellung aller übrigen Cyan-Verbindungen.

Die Fabrication dieser Verbindung steht mit der Frage, wie das Cyan ursprünglich aus seinen Elementen entsteht, im innigsten Zusammenhang. Diese Frage ist gleich wichtig in theoretischer wie in practischer Hinsicht. Ich will sie in dem Folgenden er-

örtern, mit Beschreibung der Versuche, die ich selbst darüber angestellt habe.

Auf welche Weise das Cyan in gewissen Pflanzen entsteht, in welchen wir es im Zustande einer gepaarten Verbindung gebildet finden, darüber kann man gegenwärtig kaum eine Vermuthung haben. Es sind besonders die Amygdaleen und Pomaceen, welche dasselbe erzeugen. Diese Pflanzen enthalten in verschiedenen Theilen einen krystallisirbaren Körper, das Amygdalin, welcher in Uebereinstimmung mit seiner Elementar-Zusammensetzung und seinen Metamorphosen als eine Verbindung von 1 Aeq. Bittermandelöl, 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure und 2 Aeq. Zucker betrachtet werden kann. Es ist in der grössten Menge in den bitteren Mandeln enthalten.

Die gewöhnlichste Erzeugungsweise des Cyans geschieht vermittelst gebundenen Stickstoffs und bei Gegenwart eines Alkalis, nämlich durch Glühen von stickstoffhaltiger oder selbst von noch unverkohlten, stickstoffhaltigen, organischen Materien mit kohlensaurem Kali. Es bildet sich dann Cyankalium. Es entsteht ferner aus Ammoniak, wenn es mit Kohle geglüht wird, in welchem Falle sich Cyanammonium und Blausäure bilden. Ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali, in Ammoniakgas geglüht, wird mit grosser Leichtigkeit in Cyankalium verwandelt. Ameisensaures Ammoniumoxyd wird beim Erhitzen in Wasser und Cyanwasserstoffsäure verwandelt. Aus einem Gemenge von Stickoxydgas und Alkoholdampf

bildet sich durch schwach glühenden Platinschwamm Cyanammonium. Dasselbe bildet sich, wenn Platinschwamm in dem Gas von Salpetrigsäure-Aether bis zum Glühen erhitzt wird. Stickstoffbor, mit kohlensaurem Kali geschmolzen, verwandelt dasselbe gerade auf in borsaures und cyansaures Kali. Bei Ueberschuss an Stickstoffbor entsteht zugleich Cyankalium.

Dass das Cyan nicht unmittelbar aus seinen Elementen, wenigstens nicht ohne Mitwirkung eines anderen Körpers, erzeugt werden könne, ist längst ausgemacht. Man weiss, dass Stickgas und Kohle unter keinerlei Umständen auf einander wirken. Indessen machte man in neuerer Zeit bei verschiedenen Hohöfen die Beobachtung, dass sich darin Cyankalium bildete und zwar in einzelnen Fällen in so sehr grosser Menge, dass die Erklärung, es habe sich aus dem Stickstoffgehalt des angewandten Brennmaterials, der Holzkohle oder der Coaks, erzeugt, wenig Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Diese Beobachtungen, die namentlich von Th. Clark, von Bromeis und Zinken, von Redtenbacher gemacht und beschrieben wurden, führten daher auf die Vermuthung, das Cyan könne aus dem Stickstoff der Luft erzeugt werden, wenn er bei einer so hohen Temperatur, wie sie in dem Gestellraum eines Hohofens stattfindet, gleichzeitig mit Kohle und einem fixen Alkali in Berührung komme. Die Bestätigung dieser Vermuthung war von der grössten Wichtigkeit, man hatte dann in dem Stickgase unserer Atmosphäre eine unerschöpfliche Quelle zur Cyan-Erzeugung, und der Landwirthschaft

konnten als Dünger Millionen von Pfunden thierischer Materie zu Gute kommen, die jetzt zur Fabrication des Blutlaugensalzes verwendet und ihr dadurch entzogen werden.

Jene Beobachtungen veranlassten daher Versuche, die von verschiedenen Seiten, namentlich Fownes, Erdmann, Marchand, Desfosses u. a., angestellt wurden, um vermittelst des Stickgases der Luft Cyankalium zu erzeugen.

Die Resultate fielen theils bejahend, theils verneinend aus; der Eine behauptete durch Glühen eines Gemenges von kohlensaurem Kali und Kohle im Stickgas Cyankalium erhalten zu haben, der Andere erhielt auf diese Weise keine Spur davon. Die positivste und allem Anscheine nach zuverlässigste Angabe darüber wurde von Bunsen und Playfair gemacht in ihrer grossen Abhandlung über den Process der englischen Roheisen-Bereitung. Nach ihren Versuchen bildet sich Cyankalium in Menge, wenn bei sehr hoher Temperatur über ein Gemenge von kohlensaurem Kali und stickstofffreier Kohle Stickgas geleitet wird.

Unterdessen verbreitete sich in den neueren wissenschaftlichen und technischen Werken die Angabe, dass in England eine Fabrik von Blutlaugensalz, gegründet auf die Erzeugung des Cyans aus dem Stickstoff der Luft, errichtet worden sei und täglich tausende von Pfunden von dieser Verbindung producire. Nach darüber eingezogenen Erkundigungen erfuhr ich

aber, dass diese Fabrik, nachdem sie grosse Verluste erlitten hatte, wieder eingegangen sei, und dass eben so wenig die in Paris in dieser Hinsicht im Grossen gemachten Versuche bis jetzt ein günstiges Resultat gegeben hätten.

Bei diesen widersprechenden Ansichten und Angaben beschloss ich, durch eigene Versuche Aufschluss zunächst über die Hauptfrage zu erhalten, ob unter geeigneten Umständen wirklich aus dem Stickstoff der Luft Cyan erzeugt werden kann. Diese Versuche, die ich in dem Laboratorium zu Göttingen anstellte und in dem Folgenden beschreiben will, haben auf ganz unzweifelhafte Weise zu dem Resultat geführt: *dass kohlensaures Kali, innig gemengt mit Kohle und erhitzt in einem glühend heiss zugeführten Strom von Stickgas, bei einer Temperatur, bei der das Kalium reducirt wird, vollständig in Cyankalium verwandelt wird.*

Im Allgemeinen habe ich vorauszuschicken, dass ich bei den entscheidenden Versuchen alle erdenkliche Sorgfalt anwandte, um die Bildung von Cyan aus einem zufälligen Stickstoffgehalt der Kohle oder einem Ammoniakgehalt des angewandten Stickgases zu vermeiden. Die Kohle wurde aus dem reinsten Zucker, und das Kali aus krystallisirtem Bicarbonat bereitet.

Es bedurfte nur geringer Ueberlegung, um von vorne herein einzusehen, dass die Widersprüche in

den bisherigen Angaben, obgleich factisch wohl, in der Ungleichheit der Temperatur, die bei den Versuchen angewandt wurde, ihren Grund haben mussten.

Diese Ansicht bestätigte sich bei meinen ersten Versuchen, bei denen ich das in einem Flintenlauf enthaltene Gemenge von Kohle und Kali bei gewöhnlicher Glühhitze in einem Strom von Stickgas behandelte. Es erzeugte sich hierbei keine Spur von Cyankalium, obgleich ich die Operation mehrere Stunden lang dauern liess.

Eben so wenig bekam ich Cyankalium, als ich ein Gemenge von rectificirtem Kalium und Kohle in einem Strom von Stickgas, obgleich glühend heiss zugeführt, bis zum Glühen erhitzte. Dasselbe negative Resultat wurde erhalten, als ein Gemenge von Antimon-Kalium mit Kohle, erhalten durch Glühen von Brechweinstein, bis zum Glühen in einem Strom von Stickgas erhitzt wurde. Diese Versuche beweisen, dass zur Cyanbildung nicht bloss freies Kalium, sondern, wie auch aus den folgenden Versuchen hervorgeht, zugleich eine so hohe Temperatur Bedingung ist, wie sie zum Freiwerden von Kalium aus Kali erfordert wird.

Für Versuche bei höherer Temperatur wurde ein Ofen mit Gebläse eingerichtet, in dessen Feuerraum ein Flintenlauf eingeschoben werden konnte.

Der ganze Apparat bestand aus folgenden Theilen, die in der Reihenfolge mit einander verbunden waren, wie ich sie hier aufführe:

Ein Wasserbehälter, dessen Inhalt dazu diente, um das Stickgas aus dem Gasometer durch den Apparat zu treiben, bildete das eine Ende und war mit einer Vorrichtung versehen, die es erlaubte, den Ausfluss von Wasser bald stärker, bald schwächer zu gestatten. Daran reihete sich der mit reinem Stickstoffgas gefüllte Gasometer, dessen Ausflussröhre in eine Waschflasche tauchte, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war, um sicher jede Spur von Ammoniakgas aus dem Stickgase fortnehmen zu können, ehe es mit dem Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali in Berührung kam. Die Waschflasche stand mit einem Flintenlaufe in Verbindung, der sorgfältig von Eisenrost gereinigt worden war und den Zweck hatte, das Stickgas zum Glühen zu erhitzen, bevor es mit dem Gemenge in Berührung kam, das der folgende Flintenlauf enthielt, der mit einem feuerfesten Beschlage umgeben war und in dem Feuerraum des oben erwähnten Ofens lag.

Um den Gang der Operation beobachten zu können, und um die entweichenden Gase zur näheren Bestimmung aufzufangen, wurde der letzte Flintenlauf noch mit einem Gasleitungsrohre verbunden, das in eine mit Wasser gefüllte Vorlage mündete.

Das Gemenge, bestehend aus 65 Theilen Zucker-

kohle und 75 Theilen kohlensauren Kalis, wurde erst dann in den dazu bestimmten Flintenlauf eingefüllt, als der ganze Apparat in beschriebener Art bis zum Zusammenfügen aufgestellt worden war, und dann gleich durch einen Strom von Stickgas die im Apparat enthaltene Luft ausgetrieben.

Jetzt wurde das Gemenge bis zur Reduction des Kaliums erhitzt, was daran leicht erkannt wurde, dass graue Nebel das Gasleitungsrohr erfüllten, und darauf wurde ein Strom von Stickgas hinübergeleitet, der vorher beim Durchströmen durch den weissglühend gemachten Flintenlauf möglichst stark erhitzt wurde.

Sobald das Stickgas mit der glühenden Masse in Berührung kam, entwich ein viel stärkerer, grauweiss gefärbter Gasstrom, als wie er dem zugeführten Stickgase entsprach; derselbe verminderte sich jedoch sehr bald, und als die Operation nur kurze Zeit fortgedauert hatte, erschien an seiner Stelle ein farbloses Gas, das sich als Stickgas, gemengt mit Spuren von Cyankalium, zu erkennen gab.

Die Operation musste unterbrochen werden, nachdem der Inhalt des Flintenlaufes ungefähr 15 Minuten mit dem Stickgase in Berührung gewesen war, weil der eiserne Flintenlauf anfing zusammenzuschmelzen. Nach dem Erkalten wurde das Produkt dieser Operation, eine schwarze, poröse Masse, mit destillirtem

Wasser ausgelaugt und die filtrirte Lauge dann auf Cyankalium untersucht.

Diese Lösung gab auf Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefliger Säure einen bedeutenden Niederschlag von weissem Kupfercyanür.

Der grösste Theil dieser Lösung wurde mit einer Eisenoxyd-Oxydullösung und Säure versetzt, wodurch eine so bedeutende Menge von Berlinerblau erhalten wurde, dass durch Behandlung desselben mit kaustischem Kali und Abdampfen der filtrirten Lösung Krystalle von Blutlaugensalz daraus dargestellt wurden.

Nachdem ich durch den angeführten Versuch die Möglichkeit einer Vereinigung von Stickstoff und Kohlenstoff bei Gegenwart von Kalium zu Cyankalium auf das Entschiedenste bewiesen hatte, wollte ich die Menge des gebildeten Produktes im Verhältnisse zur angewandten Temperatur und zur Zeitdauer der Operation genauer bestimmen, und in der Absicht stellte ich mehrere Versuche an, die wegen der grossen Schwierigkeiten, mit denen ich zu kämpfen hatte, kein genaues Resultat geliefert haben, aber dennoch sehr beweisend für die angeführte Bildungsweise von Cyankalium sind.

Der Apparat wurde ganz in der vorhin beschriebenen Weise aufgestellt, jedoch dabei die Modification gemacht, dass der Flintenlauf fortgelassen wurde, der zum Glühen des Stickgases diente.

Der mit einem feuerfesten Beschlage umgebene Flintenlauf war mit einem Gemenge von 2,25 Grm. reinen kohlensauren Kalis und 3,75 Grm. Kohle gefüllt, und zwar nur in dem Theile, der unmittelbar mit dem Feuer in Berührung kam. Nachdem nun die Operation in obiger Weise ausgeführt worden war und ungefähr 25 Minuten gedauert hatte, während welcher Zeit $1^1/_3$ Cub.-Fuss Stickgas durch den Apparat geströmt war, musste die Operation wieder wegen Schmelzens des Flintenlaufes unterbrochen werden.

Als ich nach dem Erkalten des Apparates die Masse im Flintenlaufe auf Cyankalium untersuchte, fand ich, dass sich nur eine kaum nachweisbare Spur von Cyankalium gebildet hatte bei diesem abgeänderten Verfahren, trotzdem, dass die Temperatur eben so hoch gestiegen war, wie bei den früheren Versuchen. Ich schloss daher, dass das Glühen des Stickstoffs die Bildung von Cyankalium befördere, und daher wiederholte ich meinen ersten Versuch ganz in der oben erwähnten Art zu einer quantitativen Bestimmung. Ich beobachtete nur die Vorsicht, dass ich das Gemenge von Zuckerkohle und kohlensaurem Kali so in den Flintenlauf füllte, dass nur der Theil desselben davon angefüllt war, der unmittelbar im Feuer lag. Leider konnte ich auch hier wieder keine quantitative Bestimmung machen, weil der Flintenlauf dergestalt zusammengeschmolzen war, dass ich ihn nur in Bruchstücken wieder aus dem Ofen bekam.

Meine Vermuthung, dass das Glühen des Stickgases von Einfluss sei auf die Bildung von Cyankalium, fand ich bei diesem Versuche bestätigt, da ich durch Wasser noch so viel Blutlaugensalz aus den Bruchstücken des Flintenlaufes auszog, dass ich dasselbe durch Alkohol in glänzenden Krystallschuppen daraus fällen konnte. Bei einem neuen Versuche zur quantitativen Bestimmung des sich auf diese Weise bildenden Cyankaliums wandte ich ein Porzellanrohr an, das ich ebenfalls zur Vorsicht mit einem feuerfesten Beschlage umgab.

Als Beschlag wählte ich eine Masse aus 1 Theile Allmeroder Tiegelthon und 5 Theilen Sand, und überzog das Rohr damit etwa in einer 16 Millimeter dicken Schicht, die ich im Schatten vollkommen austrocknen liess. — Der Theil der Röhre, der im Feuer lag, war gefüllt mit einem Gemenge von 4 Grm. frisch bereiteter Zuckerkohle, 5 Grm. reinen kohlensauren Kalis und 1 Grm. rostfreier Eisenfeile.

Nachdem das Gemenge so weit erhitzt worden war, dass die Reduction des Kaliums begonnen hatte, wurde der glühende Strom von Stickgas darüber geleitet. Nach $^3/_4$ Stunden, als ungefähr $2^1/_2$ Cub.-Fuss Stickgas durch die Röhren geleitet worden war und das durchströmende Gas sich als Stickgas auswies, wurde die Operation unterbrochen. Nach dem Erkalten des Apparates wurde der Inhalt der Röhre herausgeschüttet und mit Wasser ausgelaugt, wodurch

eine Lösung erhalten wurde, die so reich an Cyankalium war, dass ich sie zur Darstellung von freier, ganz starker Blausäure, von Blutlaugensalz und Cyanquecksilber verwenden konnte.

Die Lösung reagirte alkalisch, schmeckte und roch nach Blausäure, enthielt aber keine Spur von kohlensaurem Kali.

Eine bessere quantitative Bestimmung glaubte ich nicht ausführen zu können, als die, dass ich die Masse auf unverwandeltes kohlensaures Kali untersuchte, da ein Theil des gebildeten Cyankaliums sich schon verflüchtigt, und ein anderer Theil aufschliessend auf die Porzellanmasse wirkt. Das Porzellanrohr war mit einer schwarzen Kruste ausgekleidet, die sich bei näherer Untersuchung als eine kieselsaure Verbindung zu erkennen gab, die sich nur aus der Porzellanmasse gebildet haben konnte, denn das Rohr war so sehr angegriffen, dass es für einen zweiten Versuch nicht mehr zu gebrauchen war.

Die Temperatur, die ich bei diesem letzten Versuche angewandt habe, überstieg die Schmelzhitze des Roheisens, denn die beigemengte Eisenfeile war in eine Kugel zusammengeschmolzen.

Die Dauer der Operation scheint ganz und gar von der Menge des zugeführten Stickgases abhängig

zu sein, und ich glaube wohl, dass die Vereinigung der drei Körper bei dieser Temperatur sehr rasch vor sich geht.

Um mich zu überzeugen, ob die Gegenwart von Eisen die Bildung von Cyankalium befördere oder nicht, führte ich den eben beschriebenen Versuch dahin abgeändert aus, dass ich die Eisenfeile aus dem Gemenge fortliess.

Ich erhielt nach derselben Dauer der Operation und bei Anwendung derselben Temperatur ganz dasselbe günstige Resultat, wie bei dem vorigen Versuche.

(Im Zusammenhange mit diesen Versuchen suchte ich eine ähnliche Bildung von Ammoniakgas zu veranlassen. Ich leitete Stickgas, Wasserstoffgas und Salzsäuregas durch ein bis zum Weissglühen erhitztes Porzellanrohr, in der Hoffnung, auf diese Weise Salmiak bilden zu können, jedoch ohne Erfolg.)

Die sehr hohe Temperatur, die zur Erzeugung des Cyans aus dem Stickstoff der Luft erforderlich ist, wird, abgesehen von der grossen Consumtion von Brennmaterial, der technischen Fabrication von Cyankalium auf diesem Wege grosse Hindernisse entgegensetzen. Bei der Ausführung im Grossen wird es die grössten Schwierigkeiten haben, zu dem Apparat ein Material zu finden, welches die hohe

Temperatur aushält und dabei, zur gehörigen Hindurchleitung der Wärme, in nicht zu dicker Masse angewendet werden kann. Gusseisen würde lange nicht diese hohe Temperatur aushalten ohne zu schmelzen, und Apparate aus feuerfesten Steinen würden, um gehörig erhitzt werden zu können, den Verbrauch von zu viel Brennmaterial erfordern und dadurch diese Fabricationsweise unvortheilhaft machen.

Ich habe einen Versuch gemacht, diese Uebelstände zu umgehen durch Anwendung eines ungefähr nach dem Prinzip der Cupolofen eingerichteten und wirkenden Ofens.

Dieser kleine Schachtofen war 6 Fuss hoch und hatte ungefähr 1 □Fuss Durchmesser. Die Düse des Blasebalgs, durch den die Luft eingeblasen wurde, mündete einige Zoll hoch über dem Boden des Ofens, wo sich ein Rost befand, ein, so dass darunter ein Raum blieb, in dem sich das bildende, leicht schmelzbare Cyankalium ansammeln konnte, ohne in bedeutendem Grade der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft ausgesetzt zu sein. Der Ofen wurde mit Holzkohlen und abwechselnden dünnen Schichten von Pottasche beschickt und vermittelst des Gebläses eine Zeit lang in vollem Brande erhalten. Die Temperatur wurde so hoch, dass Kalium in Menge reducirt und verflüchtigt wurde, wie aus dem aus der Gicht aufsteigenden weissen, alkalischen Dampf

zu erachen war. Allein Cyankalium hatte sich, nach beendigter Operation, nicht angesammelt. Auch musste sie früher, als beabsichtigt wurde, unterbrochen werden, weil die mit geschmolzenem kohlensauren Kali imprägnirten Kohlen zu verbrennen aufhörten.

Von den Gasen, die sich bei dieser Operation in Gestalt eines weissen Nebels verflüchtigten, fing ich einen Theil in Wasser auf und fand durch Reactionen, dass es durch die Aufnahme desselben in eine Lösung von Aetzkali, kohlensaurem Kali, Chlorkalium und Cyankalium verwandelt worden war.

Nach dem Erkalten des Ofens laugte ich die Kohlen mit Wasser aus und untersuchte die abfiltrirte Lösung, die ausser kohlensaurem Kali nur die Verunreinigungen der angewandten Pottasche enthielt, aber keine Spur von Cyankalium.

Ungeachtet des Misslingens dieses Versuches glaube ich doch, dass es der Mühe werth sein würde, solche Versuche, mit Anwendung dieses Prinzipes und mit Abänderung des Verfahrens im Einzelnen, zu wiederholen und fortzusetzen. Denn dass sich auf diese Weise Cyankalium erzeugen könne, beweisen die bereits erwähnten Beobachtungen an Hohöfen, in denen zuweilen die Bildung sehr grosser Mengen von Cyankalium statt fand.

Ich selbst habe noch einen Versuch der Art gemacht, den ich noch beschreiben will, obgleich das Resultat ebenfalls nur unvollkommen der Erwartung entsprach.

Ich nahm einen Cylinder von Allmeroder Tiegelmasse, der 4 Zoll Durchmesser und 3 Fuss Länge hatte, stellte ihn senkrecht auf die Mitte des Rostes eines Ofens, dessen Wände fast dieselbe Höhe wie die Röhre hatten, und füllte ihn mit einem Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali.

Der Ofen wurde mit einer Platte von Sandstein bedeckt, in deren Mitte ein Loch gebohrt worden war, durch welches der Cylinder eben aus dem Ofen hervorragte und auf die Weise in seiner Stellung gehalten wurde. Eine zweite Oeffnung von demselben Durchmesser wurde auf einer Seite des Cylinders in der Platte angebracht und durch eine Röhrleitung mit der Mündung des Cylinders verbunden.

Der Raum zwischen der Ofenmauer und dem Cylinder wurde mit Holzkohlen gefüllt, die mit Hülfe eines Gebläses zum möglichst raschen Verbrennen gebracht wurden.

Auf diese Weise wurden die Gase, die beim Verbrennen der Kohlen entstanden, gezwungen, durch die Röhrenleitung und durch das auf diese Weise er-

hitzte Gemenge des Cylinders von oben nach unten hin durchzugehen.

Der Apparat, wenn auch der Idee nach ganz gut und practisch eingerichtet, zeigte doch in seiner Ausführung die Mängel einer zu unvollkommenen Einrichtung, und daher kam es, dass bei seiner Anwendung kein so günstiges Resultat erhalten wurde, als wie er bei dauerhaft ausgeführter Arbeit wahrscheinlich geliefert haben würde.

Die frisch gemauerten Wände und namentlich die Fugen, die zwischen der Sandsteinplatte und dem Rande der Mauer lagen, welche beim Nachfüllen von Kohlen in den Feuerraum jedesmal frisch mit Lehm ausgestrichen werden mussten, gestatteten den drängenden Gasen einen eben so bereitwilligen Durchgang, als die dazu bestimmte Röhrenleitung.

Trotz dieses nachtheiligen Nebenumstandes lieferte, nach beendeter Operation der Inhalt des Cylinders durch Auslaugen mit Wasser eine Lösung, die sich sehr reich an Cyankalium, Rhodankalium (gebildet aus dem Gehalte an schwefelsaurem Kali in der Pottasche) und cyansaurem Kali zeigte.

Nach dem Vorhergehenden steht es also fest, dass das Stickgas der Atmosphäre zur Erzeugung von Cyankalium verwendet werden kann. Es muss nun den Technikern überlassen bleiben, eine Verfahrungsweise und einen Apparat zu erfinden, vermittelst de-

ren diese Thatsache zur practischen und vortheilhaften Gewinnung von Kaliumeisencyanür benutzt werden kann.

6

UEBER DAS

AMYGDALIN

UND SEINE

VERWANDLUNGSPRODUKTE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPH. DOCTORWÜRDE

VON

WILH. WICKE.

GÖTTINGEN,

DRUCK VON ERNST AUGUST HUTH.

1852.

Seit alten Zeiten ist es bekannt, dass die bittern Mandeln von den süssen nicht allein durch den Geschmack, sondern auch durch ihre Giftigkeit wesentlich verschieden sind; obgleich beide die Früchte von Amygdalus communis, also die Früchte nicht allein von einem Genus, sondern auch von einer Species, aber von zweierlei Varietäten des genannten Baumes sind. Wie es scheint machte man erst im vorigen Jahrhundert die Erfahrung, dass die bittern Mandeln bei der Destillation mit Wasser ein schweres ätherisches Oel liefern, das sich durch einen angenehmen Geruch, aber zugleich durch grosse Giftigkeit auszeichnete. Erst im Jahre 1802 wurde die Ursache dieser Giftigkeit von den Pharmaceuten Bohm und Schrader entdeckt. Sie fanden, dass sie von einem Gehalt an Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) herrührt. Man hielt also dieses blausäurehaltige Oel für einen Bestandtheil der bittern Mandeln, für ein Edukt aus denselben, ähnlich den andern ätherischen Oelen, die aus Pflanzen auf diese Weise erhalten werden, ohne zu bedenken, dass dann die bittern Mandeln, was sie nicht thun, nach jenem blausäurehaltigen Oele riechen müssten, dass dieselbe Eigenschaft das fette Oel haben müsste, welches durch Pressen aus den Mandeln in grosser Menge erhalten wird und jenes ätherische Oel in jeder Menge aufzulösen vermag.

Eine bestimmtere Ahnung, dass hier ein besonderes Verhalten obwalten müsse, bekamen Robiquet und Boutron-Charlard [1]), die 1832 die wichtige Entdeckung machten, dass die bittern Mandeln einen krystallisirbaren geruchlosen Stoff enthalten, welchen man in den süssen nicht findet und nach dessen Ausziehung mit Alkohol die Mandelmasse bei der Destillation mit Wasser keine Spur mehr von ätherischem Oel liefert. Sie gaben diesem Stoffe den Namen Amygdalin. Allein es gelang ihnen nicht, den Zusammenhang zwischen dem Dasein dieses Stoffes und der Erzeugung des blausäurehaltigen Bittermandelöls faktisch nachzuweisen, obgleich über einen solchen Zusammenhang nicht mehr der geringste Zweifel obwalten konnte.

Im Jahre 1837 unternahmen Liebig und Wöhler eine ausführliche Untersuchung über das Bittermandelöl, durch die nicht allein seine Zusammensetzung festgestellt und eine Menge der weiter unten anzuführenden merkwürdigen Metamorphosen desselben entdeckt und erklärt wurden, sondern deren allgemeine Resultate auch durch das Licht, welches sie über die Verhältnisse der organischen Chemie verbreiteten, einen grossen Impuls zu deren weiterer Entwicklung gaben. Im Zusammenhange mit dieser Arbeit dehnten sie später auch ihre Forschungen über das Amygdalin selbst aus und publicirten im genannten Jahre eine Abhandlung [2]), worin sie den Zusammenhang zwischen dem Amygdalin und dem blausäurehaltigen Oel nachwiesen und zeigten, dass das krystallisirte Amygdalin, dessen quantitative Zusammensetzung sie feststellten, unter dem Einflusse eines der in den süssen und bittern Mandeln enthaltenen Proteinstoffes

---

1) Annales de Ch. et de Ph. XLIV, 352.

2) Annal. der Pharmacie XII, 1. Daraus in Poggend. Annal. XLI, 345.

in Bittermandelöl, Cyanwasserstoffsäure und Zucker verwandelt werden kann, eine Entdeckung, die auf einmal das ganze Verhalten der bittern Mandeln bei der Destillation mit Wasser in das klarste Licht setzte und später zur Auffindung und Erklärung mehrerer anderer analogen Verhältnisse im Gebiete der organischen Chemie führte.

Nach Vorausschickung dieser kurzen historischen Darstellung werde ich übergehen zur speciellen Abhandlung des Amygdalins und der grossen Zahl von Verwandlungsprodukten, die aus ihm ihren Ursprung nehmen, und zwar nach folgendem Plane.

I. ÜBER DAS AMYGDALIN.

1) Sein Vorkommen. 2) Seine Darstellung. 3) Seine Eigenschaften. 4) Seine Zusammensetzung. 5) Seine Metamorphosen a) durch Emulsin, b) durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, c) durch Salpetersäure, d) durch Chlorwasserstoffsäure, e) durch Alkalien. 6) Die Mandelsäure.

II. ÜBER DAS BITTERMANDELÖL.

1) Seine Bereitung aus den bittern Mandeln, Kirschlorbeerblättern, Prunus Padus u. s. w. und Trennung von der Blausäure. 2) Seine Eigenschaften. 3) Seine Zusammensetzung. 4) Die zweierlei Ansichten über seine Constitution. 5) Ueber seine Verwandlungsprodukte: a) durch Sauerstoff, b) durch Salzbilder und Schwefel, c) durch Säuren, d) durch Kali, e) durch Ammoniak, f) durch Schwefelammonium.

I. Ueber das Amygdalin.

Vorkommen. In der grössten Menge scheint es in den

bittern Mandeln enthalten zu sein, woraus man es auch zuerst dargestellt hat. Indessen scheint es ein im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Stoff zu sein und eine grössere botanisch-physiologische Bedeutung zu haben, als man bisher angenommen hat; denn man darf es wohl in allen denjenigen Pflanzen oder gewissen ihrer Theile als Bestandtheil annehmen, welche die Eigenschaft haben, bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltiges Bittermandelöl zu liefern. Diese Eigenschaft hat man zunächst schon vor längerer Zeit bei den Kernen der Pfirsiche, Aprikosen, Pflaumen, Kirschen und Quitten — den Blüthen von Pfirsich, Schlehdorn und Vogelbeerbaum — den Blättern von Pfirsich, Kirschlorbeer und Traubenkirschen — den jungen Zweigen von Pfirsich — der Stammrinde von Traubenkirsche und Vogelbeerbaum, so wie an der Wurzel des letztern Baumes beobachtet. Durch eigene Versuche, die ich im Monat Mai anstellte, habe ich gefunden, dass es überhaupt ein Bestandtheil der Pomaceen und Amygdaleen ist. Untersucht wurden:

a. Pomaceen. Pyrus Malus. Die grünen Blätter, Rinde, Blüthen und Blüthenknospen gaben kein blausäurehaltiges Destillat.

Sorbus aucuparia. Am meisten in den jungen Trieben, und den noch unentfalteten Blättern, in den Blattfiedern, Blattstielen, in der Rinde — nicht in den Blüthenknospen.

Sorbus hybrida. In den jungen Trieben mehr, als in der Rinde, den Blättchen und Blattstielen. Das Destillat aus den entfalteten Blüthen setzte erst nach einigen Tagen Flocken von Berlinerblau ab.

Sorbus torminalis. In den entwickelten Trieben und den Blüthen am meisten; weniger in den Blättern, der Rinde, den Blüthenstielen.

Amelancher vulgaris. Am meisten in der Rinde, dann in den Blättern, den jungen Früchten und deren Stielen, so wie in den jungen Trieben.

Cotoneaster vulgaris. In den jungen Trieben; aber nur wenig. Nicht in der Rinde, den Blumen und Blättern.

Crataegus Oxyacantha. In den Trieben nur beim Beginne der Vegetation und in geringer Menge. In den späteren Trieben, den Blättern, Blüthenknospen, entfalteten Blüthen nicht.

b. Amygdaleen. Prunus domestica. In den jungen Trieben nur beim Beginne der Vegetation und in geringer Menge. In den Blättern, Blüthenknospen, entfalteten Blüthen und in den späteren Trieben nicht.

Prunus Cerasus. Weder in der Wurzel- noch in der Astrinde, auch nicht in den Blättern und jungen Trieben, desgleichen nicht in den Fruchtknoten.

Prunus Mahaleb. Nicht in den Blättern, der Rinde, den jungen Trieben, den Blüthentrauben. Die genannten Theile wurden wiederholt untersucht.

Prunus Padus. In allen Theilen des Gewächses in der grössten Menge.

Ich habe im Monat December eine zweite Untersuchung auf Amygdalin an den genannten Pflanzen vorgenommen, um zu erfahren, ob das Amygdalin erst während der Vegetationsperiode gebildet, oder, die Rolle eines Reservestoffs spielend, schon im Herbste abgelagert werde. Es fand sich das Letztere. Mit Ausnahme von Crataegus bedurfte es nur weniger Knospen, um ein stark blausäurehaltiges Destillat zu bekommen. Jedesmal gingen mit der Blausäure ansehnliche Tropfen von Bittermandelöl über. So glaube ich, ist es keine zu gewagte Vermuthung, auszusprechen, dass das Amygdalin als ein Material anzusehen, welches den Amyg-

daleen und Pomaceen bei dem Zellenbildungsprocesse dient. Ich finde diese Vermuthung noch dadurch unterstützt, dass das Amygdalin, wenn es auch nicht in den grünen Organen aller Pomaceen und Amygdaleen nachzuweisen ist, doch einen constanten Bestandtheil in den Fruchtkernen ausmacht; alle aber in den Kernen abgelagerten Stoffe doch gewiss mit Nothwendigkeit bei der Bildung von Zellen verwendet werden. In welcher Form, das ist vorerst noch nicht zu bestimmen. — Die Knospen sind als lebendig geborne Kerne anzusehen; tritt das Amygdalin in letzteren auf und vollzieht hier die erwähnten Funktionen, so kann es nicht mehr auffallen, wenn wir auch in den Knospen einen ansehnlichen Vorrath davon aufgespeichert finden. — Dass das Amygdalin in seiner Zusammensetzung die Elemente von 2 Atomen Zucker enthält, ist für seine physiologische Bedeutung gewiss von grosser Wichtigkeit.

Darstellung. Die Entdecker des Amygdalins machten auch zuerst eine Methode seiner Gewinnung bekannt. Sie pressten von den bittern Mandeln das fette Oel ab und behandelten den Rückstand — die Mandelkleie — mit Alkohol. Das Amygdalin löste sich in dem Alkohol auf und schied sich aus der concentrirten alkoholischen Lösung in Krystallen aus. Diese Vorschrift wurde von L. und W. verbessert, die einen 95 procentigen heissen Alkohol nahmen, wodurch verhindert wird, dass man nicht einen allzu zuckerreichen Auszug erhält. Nachdem sie die Mandeln vollkommen erschöpft und jedesmal heiss filtrirt hatten, wurden $^3/_4$ vom Alkohol abdestillirt, so dass in dem Rückstande ein Maximum von Amygdalin aufgelöst blieb. Beim Erkalten und nach längerem Stehen schied sich das Amygdalin in sternförmigen Krystallen ab. Liebig und Wöhler erhielten aus 4 Pf. bittern Mandeln 1 Unze reines Amygdalin. Die Krystalle mit Aether macerirt, um das ihnen noch anhängende

fette Oel zu entfernen, treten dann mit reiner weisser Farbe hervor.

Eine andere von Liebig und Wöhler [1]) angegebene Methode, die sich, wegen der grössern Ausbeute, die man erhält, zur Bereitung des Amygdalins am besten eignet, besteht in Folgendem: die gepresste Bittermandelmasse wird mit Alkohol ausgekocht, darauf der Alkohol ganz abdestillirt, wodurch eine syrupartige Masse zurückbleibt, die nun mit Wasser verdünnt, dann mit Hefe versetzt und an einen warmen Ort gestellt wird. Der Zucker wird durch die eintretende Gährung zerstört und man behält eine Flüssigkeit, die man nur zur Syrupsconsistenz einzudicken und mit Alkohol zu versetzen braucht, um das Amygdalin in Gestalt eines weissen, fein krystallinischen Pulvers niederzuschlagen. Man reinigt es durch Auspressen und durch Auflösen in siedendem Alkohol von dem mitgefällten Gummi.

Eigenschaften. Das Amygdalin bildet farblose perlmutterglänzende feine Krystallschuppen von bitterm Geschmack. Krystallisirt aus Alhokol enthält es kein Wasser; aus Wasser krystallisirt schiesst es in grossen durchsichtigen Prismen an und nimmt dann 10,57 Proc. oder 6 Atome Wasser auf. Bei 100—120° wird das Krystallwasser ausgetrieben; die Krystalle werden weiss und undurchsichtig. Die Auflösung des Amygdalins in Wasser wird von starkem Alkohol gefällt. In Aether ist es unlöslich, Alkalien und Säuren zersetzen es; Metallsalze verhalten sich indifferent gegen dasselbe. Es ist nicht flüchtig.

Zusammensetzung. Nach der Analyse von Liebig und Wöhler enthalten 100 Theile Amygdalin:

---

1) Ann. der Pharmacie XXIV, 45.

Stickstoff	3,069
Kohlenstoff	52,976
Wasserstoff	5,835
Sauerstoff	38,120
	100,000,

wonach die Formel für das Amygdalin diese ist: $C^{40}H^{27}NO^{22}$.

Wie man aus dieser empirischen Formel zwei rationelle Formeln, in Betreff der Gruppirung der Atome, zu sogenannten näheren Bestandtheilen ableiten kann, wird bei der Zersetzung des Amygdalins durch Alkalien erwähnt werden.

Metamorphosen des Amygdalins. a) durch ***Emulsin*** (Synaptas). Das Emulsin ist ein zweiter Bestandtheil der bittern Mandeln, der aber auch in den süssen Mandeln vorkommt, zu den sogenannten Eiweisskörpern gehört und in den süssen Mandeln allein, ohne das Amygdalin, enthalten ist. Das Emulsin ist es, welches die Zersetzung des Amygdalins veranlasst. Die Wirkung ist analog der, welche Hefe auf Traubenzucker übt. — R. und B. hatten schon die Gegenwart eines solchen Stoffes in den bittern Mandeln vermuthet; es war ihnen aber nicht gelungen, denselben bei ihrer Arbeit über die Entstehung des Bittermandelöls aus dem Amygdalin zu isoliren. Im Jahre 1838 entdeckte dann Robiquet in den Mandeln einen eigenthümlichen eiweissartigen Körper, den er Synaptas nannte und der von Andern später auch Emulsin genannt wurde. — Das fermentartig wirkende Emulsin bewirkt das Zerfallen des Amygdalins in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker. Seine zersetzende Kraft ist geringer, als die der Hefe, so dass 1 Th. Emulsin nur 10 Th. Amygdalin in die erwähnten Produkte zerlegen kann. Um eine erschöpfende Wirkung des Emulsins auf das Amygdalin herbeizuführen, muss so viel Wasser zugegen sein, dass die entstehenden Zersetzungsprodukte sich

darin auflösen; von diesen bedarf das Bittermandelöl allein 30 Theile Wasser. — Das Emulsin kann in seiner Wirkung auf das Amygdalin durch kein anderes Ferment, weder durch Hefe, noch durch Legumin oder Lab ersetzt werden. Es wirkt dahingegen auch auf andere vegetabilische Stoffe und vermag unter andern das Salicin in Saligenin und Zucker umzusetzen. — Eine Lösung des Emulsins in Wasser trübt sich bei 80° milchig, und scheidet bei 100° Flocken von coagulirtem Emulsin ab. Auch durch Säuren wird es in den unlöslichen Zustand versetzt. Alkohol fällt es ebenfalls aus seiner Lösung in Wasser; dabei aber zeigt es, wenn es von Neuem in Wasser gelöst wird in Bezug auf das Amygdalin seine alte Wirksamkeit. — Man bedient sich, um das Emulsin zu erhalten, der süssen Mandeln, die man mit Wasser zu einer Milch anreibt und in einer Flasche, vermischt mit dem 4fachen Vol. Aether, ungefähr 3 Wochen stehen lässt. Es sammelt sich unter der trüben Aethermasse eine fast farblose Wasserlösung, die man abzapft und filtrirt. Durch Coagulirung in der Wärme oder durch Fällung mit Alkohol kann aus dieser Lösung das Emulsin erhalten werden. In reinem Zustande ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver.

b) *Durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.* Mangansuperoxyd für sich übt auf das Amygdalin keinen Einfluss. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Amygdalin mit purpurrother Farbe auf. Lässt man Mangansuperoxyd und Schwefelsäure gleichzeitig auf das Amygdalin einwirken, so ersetzen sie gleichsam das Emulsin, insofern als man jetzt ebenfalls Blausäure und Bittermandelöl erhält. Statt des Zuckers tritt aber jetzt Ameisensäure, entstanden aus dem Zucker, durch den oxydirenden Einfluss des Mangansuperoxyds, auf.

c) *Durch Salpetersäure.* Die Verhältnisse bleiben

dieselben, wenn man Salpetersäure auf Amygdalin einwirken lässt. Ausser den eben genannten Zersetzungsprodukten tritt noch spurenweis Benzoesäure, als ein Oxydationsprodukt des Bittermandelöls, auf.

d) *Durch Chlorwasserstoffsäure.* Wöhler [1]) beobachtete die Wirkung der wässrigen Chlorwasserstoffsäure und des Salzsäuregases auf das Amygdalin. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure erzeugt einen huminartigen Körper — wahrscheinlich aus dem Zucker, welcher in dem Amygdalin enthalten ist (s. u.) — scheidet den Stickstoff in Form von Ammoniak aus und bewirkt die Entstehung einer neuen Säure, der Mandelsäure, welche zu den sogenannten gepaarten Verbindungen gehört und als aus Bittermandelöl und Ameisensäure bestehend, angesehen werden kann, welche letztere immer, wenn Blausäure mit den stärkeren Säuren in Berührung kommt, entsteht. — Bei Anwendung von rauchender Salzsäure löste sich das Amygdalin zu einer beim Erwärmen erst gelb, dann braun werdenden Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen eine grosse Menge Humin absetzte. Die dann filtrirte Flüssigkeit gab beim Abdampfen im Wasserbade einen syrupartigen Rückstand, der aus Salmiak, Huminsäure und Mandelsäure bestand. Die Mandelsäure konnte mit Aether ausgezogen und in grossen tafelförmigen Krystallen erhalten werden.

Leitete Wöhler Salzsäuregas in ein breiartiges Gemenge von Amygdalin und Alkohol, so löste sich in dem Maasse, als sich die Masse erhitzte, das Amygdalin klar auf. Beim Erkalten schied sich kein Amygdalin ab, wohl aber nach einigen Tagen pulverförmiger Salmiak. Auf Zusatz einer

---

1) Annal. der Pharm. XXIX, p. 180; Ann. Ch.-Pharm. LXVI, 238; J. pr. Chem. XLIV, 382; Pharm. Centrbl. 1848, 840; Instit. 1848, 298.

gössern Menge Aether schied sich eine saure, wässrige Flüssigkeit ab, welche keinen Zucker, aber allen Salmiak enthielt. Der Aether wurde abdestillirt und es blieb ein brauner Syrup, welcher auf Zumischung von Wasser als eine schwere Flüssigkeit zu Boden sank. Wöhler hält sie für den Aether einer Säure, welche dadurch entstanden, dass sich wiederum Mandelsäure gebildet hatte und diese mit dem Zucker, der nun nicht, wie in den beiden andern Fällen in Humin verwandelt wurde, zu einer gepaarten Verbindung, der Amygdalinsäure, zusammentrat. Die Amygdalinsäure entsteht auch, wenn man eine Zersetzung des Amygdalins herbeiführt,

Durch Alkalien. Setzt man zu einer Lösung von Amygdalin in Wasser Barythydrat und kocht, so erhält man, indem sich Ammoniak entwickelt, eine Lösung von amygdalinsaurem Baryt (L. u. Wr.). Man leitet durch die noch heisse Flüssigkeit so lange Kohlensäure, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt entsteht, filtrirt dann und erhält so eine klare Lösung. Concentrirt man dieselbe, so nimmt sie zuletzt eine syrupartige Beschaffenheit an, ohne Krystalle abzusetzen. Bei einer Temperatur von 140° verliert das Salz alles Wasser, wird milchweiss, porzellanartig und erträgt eine Temperatur von 190° ohne zersetzt zu werden. Aus der Luft nimmt es bis 7 Proc. hygroskopisches Wasser auf.

Durch wechselseitige Zersetzung dieses Salzes mit essigsaurem Bleioxyd, und indem man einen Ueberschuss von Ammoniak zusetzt, erhält man das amygdalinsaure Bleioxyd, als einen weissen Niederschlag. Das Salz löst sich aber beim Auswaschen nach und nach auf; es wurde, weil es nicht frei von kohlensaurem Bleioxyd erhalten werden konnte, nicht weiter untersucht.

Aus dem amygdalinsauren Baryt kann durch vorsichti-

$C^{14}H^6O^2$ 1 Aeq. Bittermandelöl.

C^2NH 1 Aeq. Blausäure
$3HO$ 3 Aeq. Wasser
HCl 1 Aeq. Salzsäure
} bilden NH^4Cl 1 Aeq. Salmiak und C^2HO^3 1 Aeq. Ameisensäure,

$C^{16}H^7O^5$ 1 Aeq. Mandelsäure,

Winkler stellte verschiedene Salze dieser Säure dar. Das Kalisalz war eine weiche fettige Masse, nach süssen Mandeln schmeckend. Das Ammoniaksalz war dem Kalisalze sehr ähnlich. Das Barytsalz krystallisirt in kurzen harten Prismen, schwerer löslich als das Kalisalz. Das Silbersalz erhielt er als ein schweres weisses Pulver, löslich in Wasser, daraus krystallisirend in ziemlich grossen gelblichen Blättern.

II. Ueber das Bittermandelöl.

Bereitung. Durch Destillation amygdalinhaltiger Fruchtkerne oder Pflanzentheile, wo Blausäure und Bittermandelöl übergehen; durch geeignete Reinigungsoperationen wird dann die Blausäure entfernt und das Oel rein erhalten. Nimmt man bittere Mandeln, so werden diese zuvor gepresst, um das fette Oel zu entfernen, und der Rückstand mit Wasser destillirt. Um es aus der Rinde oder den Blättern von Prunus Laurocerasus, Prunus Padus u. s. w. darzustellen, genügt eine einfache Destillation mit Wasser. — Ferner durch Destillation von Amygdalin mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd — durch Destillation von Mandelsäure mit Braunstein oder Salpetersäure — durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtsäure — durch Destillation von Amygdalinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure.

Stange [1]) veröffentlichte zuerst eine Methode, wie man es frei von Blausäure erhalten könne. Er schüttelte Bittermandelöl mit Barytwasser und destillirte, wo dann ein farbloses Oel überging, das noch ganz den Geruch und Geschmack der bittern Mandeln, seine giftige Wirkung auf den Organismus aber verloren hatte. — Eine andere Methode seiner Reindarstellung ist die, dass man es mehrere Tage mit fein geriebenem Quecksilberoxyd unter häufigem Schütteln in Berührung lässt. Es bildet sich Cyanquecksilber und das Oel kann rein abdestillirt werden. — Für die Darstellung des reinen Bittermandelöls im Grossen verfährt man so, dass man das rohe Oel mit Kalihydrat und Eisenchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul durch wiederholtes Schütteln innig vermischt. Man erhält Berlinerblau, kann mittelst einer Pipette das Wasser von dem Oel trennen und erhält letzteres durch Destilliren über frisch gebranntem Kalk in einem ausgetrockneten Apparate in völlig wasserfreiem Zustande.

Eigenschaften. Während das rohe Bittermandelöl meist gelb gefärbt ist, wenigstens nimmt es bei längerem Aufbewahren diese Farbe an, ist das vollkommen reine Oel farblos, dünnflüssig, stark lichtbrechend, von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gewicht: 1,043. Siedepunkt + 180°. Es verbrennt mit leuchtender, stark russender Flamme und bleibt, durch ein glühendes Rohr geleitet, unzersetzt. Löslich in 30 Theilen Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, nicht giftig.

Zusammensetzung. Liebig und Wöhler analysirten das Bittermandelöl und fanden es zusammengesetzt:

---

1) Buchner's Repertor. XIV. p. 329 u. 361. B. IX. p. 80.

Kohlenstoff	79,56
Wasserstoff	5,56
Sauerstoff	14,88

was der Formel entspricht: $C^{14}H^6O^2$.

Die zweierlei Ansichten über seine Constitution stützen sich darauf, dass man, wie bei den Verwandlungsprodukten des Bittermandelöls gezeigt werden wird, aus der Verbindung $C^{14}H^6O^2$ durch Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Cyan, ein Aeq. Wasserstoff herausnehmen und durch ein Aeq. der genannten Körper ersetzen kann. (Siehe weiter unten). Dies eine Wasserstoff-Atom scheint dem eigentlichen Kerne der Verbindung nicht anzugehören, als welchen man daher den Körper $C^4H^5O^2$ angenommen hat. Liebig und Wöhler haben diesen Körper als ein organisches Radikal hingestellt und ihm den Namen Benzoyl gegeben. Das Bittermandelöl wäre demnach die Wasserstoff-Verbindung des Benzoyls: Benzoylwasserstoff: $C^4H^5O^2+H$.

Berzelius trat Anfangs der Ansicht von Liebig und Wöhler in Betreff des Benzoyls bei. Später gab er die Annahme, dass es sauerstoffhaltige organische Radikale gebe, auf, und nahm für das Bittermandelöl das Radikal C^4H^5 als das Benzoyl an. Als aber Laurent aus dem Bittermandelöl einen Körper: C^4H^6 isolirt und aus dessen Schwefelverbindung rückwärts durch Behandeln mit Salpetersäure wiederum Bittermandelöl erhalten hatte, hielt es Berzelius für richtiger, bei der Ableitung des Bittermandelöls von diesem Körper, den er Pikramyl nannte, auszugehen und das Bittermandelöl als das Pikramyloxyd: $C^4H^6+O^2$ zu bezeichnen. (S. u. Pikramyl).

Verwandlungsprodukte des Bittermandelöls a) ***durch Sauerstoff.***

Vogel und Robiquet beobachteten zuerst, dass das Oel von bittern Mandeln, so wie von Prunus laurocerasus Sau-

erstoff aus der Luft absorbire und zu einem krystallinischen, sauern, nicht flüchtigen Körper werde. Stange fand, dass der krystallisirte Körper Benzoesäure sei [1]).

Robiquet und Boutron-Charlard [2]) beschäftigten sich zuerst mit der Frage, ob die Benzoesäure fertig gebildet in dem Bittermandelöl vorkomme, oder erst sich bilde. Sie leiteten Chlorgas über eine Schicht des Oels, in der Voraussetzung, dass, wenn die Benzoesäure sich fertig gebildet in dem Bittermandelöl finde, sie sich ausscheiden würde. Es entstanden Krystalle, die wie Benzoesäure aussahen, bei näherer Untersuchung aber als solche nicht sich erwiesen. Dieser Umstand veranlasste die genannten Chemiker anzunehmen, dass nur das Radikal der Benzoesäure in dem Oel enthalten sei und diese sich erst durch Oxydation bilde.

Ein zweiter Versuch zur Beantwortung der Frage bestand darin, dass sie das Oel einen ganzen Monat lang mit einer Lösung von kaustischem Kali stehen liessen und während der Zeit oft umschüttelten. Nach einiger Zeit entstanden eine Menge Krystalle, die R. u. B. für eine Verbindung des Oels mit dem Alkali hielten. Die Krystalle, in Wasser löslich, gaben bei der Destillation ein fast geruchloses Oel. Die Destillation bei Luftzutritt wiederholt, entstand viel Benzoesäure. — R. u. B. erhielten auch durch Behandeln des Bittermandelöls mit Salpetersäure zuerst Benzoesäure.

Liebig und Wöhler [3]) gaben zuerst eine bestimmte Erklärung über die Entstehung der Benzoesäure aus dem Bittermandelöl; dass nämlich diese Umwandlung durch den Sauerstoff der Luft bewirkt werde. Diese Untersuchung führte sie zugleich zur Aufstellung des oben genannten Ra-

1) Buchner's Repert. B. XIV. p. 329 u. 361. B. IX. p. 80.
2) Ann. de Ch. et de Ph. XLIV, 352.
3) Ann. der Pharm. III, 209.

dikals, des Benzoyls: $C^4H^5O^2$. Sie fanden, dass der Sauerstoff der Luft ein Atom Wasserstoff aus dem Bittermandelöl wegnehme und damit Wasser bilde, während ein zweites Atom Sauerstoff in die Verbindung eintrete, und dadurch aus dem Bittermandelöl Benzoesäure werde. $C^{14}H^6O^2 + 2O = HO + C^{14}H^5O^3$: Benzoesäurehydrat. In der Benzoesäure das Radikal Benzoyl angenommen, würde ihre Formel lauten: $C^{14}H^5O^2 + O$ = Benzoylsäure.

Durch Destillation kann aus dem benzoesauren Kupferoxyd ein Körper erhalten werden, der die Zusammensetzung des von Liebig und Wöhler als Benzoyl angenommenen Körpers hat. Es ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen und verwandelt sich, mit Kalihydrat geschmolzen, unter Wasserstoff-Entwicklung in benzoesaures Kali.

b) ***Durch Salzbilder und Schwefel*** [1]). Trocknes Chlorgas wirkt auf Bittermandelöl unter Entwicklung von Salzsäure heftig ein. Man erhält, wenn man nach beendigter Gasentwicklung erhitzt, um alles überschüssige Chlorgas zu verjagen, eine Flüssigkeit von unangenehm durchdringendem Geruch, von 1,106 spec. Gewicht, deren Siedepunkt bei 190° liegt. Es ist dies das Chlorbenzoyl — auch Monochlorbittermandelöl — entdeckt und untersucht von Liebig und Wöhler.

$$C^{14}H^6O^2 + 2Cl = C^{14}H^5ClO^2 + HCl.$$

Mit Wasser zersetzt sich das Chlorbenzoyl; es entsteht Salzsäure und Benzoesäure:

$$C^{14}H^5ClO^2 + 2HO = C^{14}H^5O^3 + HCl.$$

Ob sich noch chlorreichere Substitutionsprodukte darstellen lassen, ist bis jetzt noch nicht untersucht.

---

1) Ann. der Pharm. III, 209.

Eine merkwürdige Verbindung, zusammengesetzt $C^{28}H^{11}ClO^4$, erhielten Laurent und Gerhardt [1]) in Form glänzender farbloser Blätter, als sie Chlor in Bittermandelöl leiteten. Sie kann angesehen werden als bestehend aus Bittermandelöl und Chlor-Benzoyl:

$$C^{28}H^{11}ClO^4 = C^{14}H^6O^2 + C^{14}H^5ClO^2.$$

In trocknem Zustande geruchlos, in feuchtem saure Dämpfe und den Geruch nach bittern Mandeln ausstossend. Leicht schmelzbar. Ueber den Siedepunkt erhitzt, zerfällt sie in Chlorbenzoyl und Bittermandelöl. Kaltes Wasser übt keine Wirkung, mit Wasser erhitzt tritt eine Zersetzung in Bittermandelöl, Benzoesäure und Salzsäure ein.

Leitet man feuchtes Chlorgas in Bittermandelöl, so erhält man eine neue Säure, die Stilbilsäure: $\dot{H} + C^{28}H^{11}O^4$. Laurent erhielt diese Säure auch durch Behandeln des Oels mit rauchender Schwefelsäure. Farblose Prismen, leicht schmelzbar und sublimirbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Das Benzoylamid (Benzamid) $C^{14}H^5O^2 + NH^2$ stellten Liebig und Wöhler aus dem Chlor-Bittermandelöl dar, indem sie Ammoniakgas auf dasselbe einwirken liessen. Es entsteht neben Salmiak als ein weisser krystallinischer Körper:

$$C^{14}H^5ClO^2 + 2NH^3 = NH^4Cl + (C^{14}H^5O^2 + NH^2).$$

Der Salmiak wird durch Wasser entfernt und das zurückbleibende Benzamid durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Löslich in siedendem Wasser, daraus beim Erkalten krystallisirend. Es schmilzt bei 115^0 und siedet in höherer Temperatur unverändert.

---

1) Laur. u. Gerh., Ch. Repert. 1850, 113; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXVI.

Das Chlorbenzoyl dient zur Darstellung vier anderer Benzoyl-Verbindungen. Mit Brom-, Cyan-, Schwefel-, Jod-Metallen behandelt, tauschen sich die Bestandtheile aus. Es entsteht ein Chlor-Metall und eine Verbindung jener Metalloide mit Benzoyl:

Das Brombenzoyl kann auch direkt, durch Vermischen des Bittermandelöls mit Brom erhalten werden. Es ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur weich, blättrig krystallinisch, von bräunlicher Farbe und von schwächerem Geruche als das Chlor-Benzoyl.

Cyan-Quecksilber mit Chlor-Benzoyl destillirt, entsteht Quecksilberchlorür und Cyan-Benzoyl geht in Gestalt eines gelben Oels über. Direkt vereinigt sich das Cyangas mit dem Bittermandelöl nicht.

Das Schwefel-Benzoyl wird erhalten durch Destillation fein gepulverten Schwefelbleis mit Chlor-Benzoyl. Es destillirt unter Bildung von Chlorblei ein gelbes, beim Erkalten zu einer weichen, gelben, krystallinischen Masse erstarrendes Oel über, dies ist das Schwefel-Benzoyl, das mit kaustischem Kali benzoesaures Kali und Schwefel-Kalium bildet.

Das Jod-Benzoyl kann nicht direkt erhalten werden. Es entsteht durch Erwärmen von Chlor-Benzoyl mit Jod-Kalium. In reinem Zustande farblos, blättrig-krystallinisch, leicht schmelzbar.

c) *Durch Säuren.* Die Einwirkung von Säuren auf das Bittermandelöl ist bereits besprochen worden. Es wird durch Salpetersäure in Benzoesäure, durch Salzsäure bei Gegenwart von Blausäure in Mandelsäure verwandelt.

d) *Durch Kali* kann aus dem Bittermandelöl, wie schon erwähnt wurde, benzoesaures Kali entstehen. Robiquet und Boutron-Charlard erhielten aber noch eine andere krystallisirte Substanz, die keine Benzoesäure war. Liebig und

Wöhler untersuchten diesen Körper näher und fanden, dass er sich oft unter ganz verschiedenen Umständen aus dem Bittermandelöl bilde. Er wurde isomerisch mit dem Bittermandelöl gefunden und Benzoin: $C^{28}H^{12}O^4$ genannt. Zinin zeigte, dass die Metamorphose weit rascher erfolgt, wenn man blausäurehaltiges Bittermandelöl in einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol auflöst. Die Lösung erstarrt dann zu einem Haufwerk von Benzoinkrystallen. Farb- und geruchlose Prismen, unlöslich in kaltem Wasser, in siedendem Wasser sehr wenig, aber reichlich löslich in Alkohol, schmelzbar bei 120^0 und unzersetzt destillirbar. Das Benzoin verbrennt mit Flamme. Concentrirte warme Salpetersäure zersetzt es. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit veilchenblauer Farbe auf, die bald braun und in der Wärme schwarz wird. Es wieder in Bittermandelöl zu verwandeln, gelang nicht.

Ein Verwandlungsprodukt des Benzoins ist das Benzil: $C^{28}H^{10}O^4$, von Laurent entdeckt, von Liebig untersucht und benannt. Laurent erhielt es, indem er trocknes Chlorgas auf geschmolzenes Benzoin einwirken liess.

$$C^{14}H^{12}O^2 + 2Cl = C^{14}H^{10}O^2 + 2HCl.$$

Zinin erhielt das Benzil, indem er reines Benzoin in gelinder Wärme mit concentrirter farbloser Salpetersäure behandelte. Es entwickelt sich unter diesen Umständen Stickoxyd und auf der Oberfläche schwimmt ein farbloses Oel. Dieses Oel ist reines Benzil, das durch Auflösen in Aether in zolllangen, ein paar Linien dicken, farblosen, durchscheinenden, sechsseitigen Prismen erhalten werden kann. Schmilzt bei 90^0.

Aus dem Benzil stellte Zinin das Cyanwasserstoff-Benzil dar, indem er zu einer Lösung des Benzils in kochendem Alkohol ein gleiches Gewicht fast wasserfreier Blausäure setzte. Beim Erkalten setzten sich weisse glas-

glänzende Tafeln ab, die bei einer gewissen höheren Temperatur zersetzt wurden in Blausäure und Benzil.

Laurent behandelte das von ihm entdeckte Benzil mit einer concentrirten Lösung von Kali in Alkohol und erhielt eine Säure, die er für Benzoesäure hielt, von der Liebig aber nachwies, dass sie eine neue Säure sei, die er Benzilsäure: $HO + C^{28}H^{11}O^5$ nannte [1]), dadurch entstanden, dass der Benzil die Elemente von 1 Atom Wasser aufgenommen:

$$2\,C^{14}H^5O^2 + 2\,HO = HO + C^{28}H^{11}O^5.$$

Man erhält zuerst eine veilchenblaue Lösung. Erhitzt man zum Sieden, so verschwindet die Färbung und man hat in der Flüssigkeit benzilsaures Kali. Man zieht das Salz mit Alkohol aus. Der Alkohol wird abdestillirt und das erhaltene benzilsaure Kali durch Thierkohle gereinigt. Man löst es in Wasser und tropft die Lösung in kochende verdünnte Salzsäure. Die Benzilsäure fällt im ersten Augenblicke nieder, löst sich aber wieder auf und krystallisirt beim Erkalten von Neuem heraus. Lange glänzende Prismen. Schmilzt bei 120°. Leicht löslich in heissem, nur wenig löslich in kaltem Wasser. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Karminfarbe auf. Die Farbe verschwindet beim Verdünnen mit Wasser, kommt aber beim Concentriren wieder zum Vorschein.

Das Chlorbenzil $C^{28}H^{11}ClO^4$ wurde von Cahours dargestellt, der es erhielt neben Salzsäure und Phosphoroxydchlorid, indem er Benzilsäure mit Phosphorchlorid behandelte. Ein bei 270° siedendes, farbloses, stark riechendes Liquidum, das mit Ammoniak die entsprechenden Produkte lieferte, wie das Chlorbenzoyl.

---

1) Annal. der Pharmac. XXXI, 229.

Laurent fand ferner [1]), dass bei der Rectification des Bittermandelöls eine harzähnliche Masse sich gebildet hatte, die, als er sie mit wenig Alkohol kochte, wodurch Bittermandelöl und Benzoin aufgelöst wurden, einen unlöslichen Rückstand liess. Derselbe wurde in einer grösseren Portion kochenden Alkohols aufgelöst, fiel aber beim Erkalten in weissen Flocken — mikroskopischen Krystallen — wieder heraus. Er fand, dass der Körper das Benzimid $C^{28}H^{11}NO^4$ sei. Weiss, geruchlos, perlmutterglänzend, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Alkohol. Geschmolzen erstarrt es bei 167° zu kleinen, strahlig krystallinischen Warzen. Auflöslich ohne Zersetzung in warmer concentrirter Salpetersäure; daraus abscheidbar, sowohl durch Ammoniak, als durch Wasser. Auflöslich ferner in kalter wasserfreier Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. Wasserhaltige Schwefelsäure gibt damit eine grüne Auflösung, die beim Erhitzen erst gelb, dann schwarz wird, worauf sich Benzoesäure sublimirt. Mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol verwandelt sich das Benzimid in Benzoesäure und Ammoniak.

---

e) *Durch Ammoniak.* Die Einwirkung von flüssigem kaustischen Ammoniak auf das Bittermandelöl haben Laurent [2]) und Rochleder [3]) untersucht. Das Oel erstarrt nach 24 Stunden zu einer gelben Masse, ungebleichtem Wachse ähnlich, die durch Wasser von Ammoniak gereinigt, und dann getrocknet werden kann. In siedendem Alkohol gelöst, scheidet sich beim Erkalten ein krystallinisches Pulver ab, von der Zusammensetzung $C^{42}H^{18}N^2$.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 369.
2) Ann. de Ch. et de Phys. LXVI, 181.
3) Ann. der Ch. und Pharm. XLI, 89.

$$3C^{14}H^6O^2 + 2NH^3 = C^{42}H^{18}N^2 + 6HO.$$

Es ist dies das Hydrobenzamid Laurent's, nach Berzelius das Stickstoffpikramyl.

Das Stickstoff-Benzoyl: $C^{14}H^5N$ wurde von Fehling [1]) entdeckt. Er sättigte Bittermandelöl mit Ammoniak, verdunstete zur Trockne und unterwarf das rückständige Salz der trocknen Destillation. Es gingen Oeltropfen über, die er durch Salzsäure von Ammoniak reinigte und dann mit Wasser wusch. Sie hatten den Geruch des Bittermandelöls, waren farblos, klar, von brennendem Geschmack und löslich in Alkohol, wie in Aether.

$$C^{14}H^5O^3 + NH^4O = 4HO + C^{14}H^5N.$$

Aus dem Stickstoffpikramyl stellte Laurent [2]) durch vorsichtiges Erhitzen in einer Retorte, wodurch Ammoniak und ein riechendes Oel übergehen, das Lophin: $C^{46}H^{17}N^2$ und das Pikramin (von ihm Amarin genannt): $C^{42}H^{18}N^2$ dar; zwei Körper, die sich den organischen Basen zuordnen. Es blieb nach dem Erhitzen ein Rückstand, der faserig krystallinisch erstarrte. Er kochte denselben mit Aether aus, wodurch das Lophin unlöslich zurückblieb. Aus dem Aether krystallisirte das Pikramin in farblosen Prismen heraus. Bei 100° schmelzbar, mit Säuren schwer löslich krystallisirend und mit Platinchlorid ein Doppelsalz bildend. — Das Lophin löst sich darnach in heissem Alkohol, bei einem geringen Zusatz von Kalihydrat und schiesst daraus beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln an. Bei 260° schmelzbar, unverändert destillirbar. Laurent stellte das salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure Salz dar.

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. XLIX, 91.

2) Revue scientif. et industr. XVI, 272.

Je nachdem man in den betrachteten Verbindungen das Radikal $C^{14}H^5O^2$ oder das Radikal $C^{14}H^5$ annimmt, lassen sie sich in zwei verschiedene Systeme bringen. Das Radikal $C^{14}H^5O^2$ liefert folgende Reihe:

Benzoyl $C^{14}H^5O^2$

Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl) . .	$C^{14}H^5O^2 + H$.
Benzoylsäure (Benzoesäure)	$C^{14}H^5O^2 + O$.
Benzoylchlorid	$C^{14}H^5O^2 + Cl$.
Benzoylbromid	$C^{14}H^5O^2 + Br$.
Benzoylcyanid	$C^{14}H^5O^2 + Cy$.
Benzoylsulfid	$C^{14}H^5O^2 + S$.
Benzoylamid	$C^{14}H^5O^2 + NH^2$.

Geht man von dem Radikal $C^{14}H^5$ aus, so entsteht folgende Ordnung:

Benzoyl	$C^{14}H^5$ (nicht darstellbar).
Benzoylsäure	$C^{14}H^5O^3$.
Benzoyloxyd	$C^{14}H^5O^2$.
Benzamid	$C^{14}H^5O^2 + NH^2$.
Stickstoffbenzoyl	$C^{14}H^5N$.
Benzoyl-Acichlorid	$2(C^{14}H^5O^3) + C^{14}H^5Cl^3$.
Benzoyl-Acisulfid	$2(C^{14}H^5O^3) + C^{14}H^5S^3$.
Benzoyl-Acibromid	$2(C^{14}H^5O^3) + C^{14}H^5Br^4$.
Benzoyl-Acicyanid	$2(C^{14}H^5O^3) + C^{14}H^5Cy^3$.
Amygdalin	$C^{14}H^5Cy + 2C^{12}H^{11}O^{11}$
	= Benzoylcyanür + 2 At. Gummi.

Das Bittermandelöl aber würde sich diesem letzten Systeme nicht einfügen lassen. Berzelius nahm deshalb für das Bittermandelöl ein eigenes Radikal an: $C^{14}H^6$, dem er den Namen Pikramyl gab. Laurent gelang es, dies Radikal zu isoliren [1]) und eine Reihe von Verbindungen desselben mit andern Körpern darzustellen.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. I, 291.

f) *Durch Schwefelammonium*, das er zu einer Lösung von Bittermandelöl in dem 10—12fachen Vol. Alkohol setzte, erhielt er nach einigen Minuten ein weisses Pulver, das sich absetzte, und ganz das Ansehen von Stärke hatte. Es wurde von Salpetersäure heftig angegriffen, unter Bildung von Bittermandelöl, Benzoesäure und Schwefelsäure; Salzsäure gab eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff; Kalihydrat zersetzte es langsam. Es löste sich in Schwefelsäure und aus dieser Lösung fielen auf Zusatz von Wasser weisse Flocken. Die Analyse ergab, dass es bestehe aus $C^{14}H^6S^2$. Dies Verhalten des Bittermandelöls veranlasste Berzelius, jenes eben genannte Radikal $C^{14}H^6$ in demselben anzunehmen und es als Pikramyloxyd: $C^{14}H^6 + O^2$ zu bezeichnen, wonach der Körper $C^{14}H^6S^2$ das Schwefelpikramyl sein würde. Durch trockene Destillation des Schwefelpikramyl erhielt Laurent das Pikramyl isolirt, als einen dem Naphthalin sehr ähnlichen Körper, krystallisirend in rhombischen Tafeln, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, ohne Zersetzung schmelzbar und flüchtig, mit Chromsäurelösung in Bittermandelöl sich verwandelnd. Laurent gab dem Radikal den Namen Stilbén, wegen der Aehnlichkeit der Krystalle mit den blättrigen Krystallen von Stilbit. Es wurde jedoch von deutschen Chemikern der von Berzelius vorgeschlagene Name beibehalten.

Das Schwefel-Pikramyl ist ein weisses amorphes Pulver, ohne Geruch, unlöslich in Wasser und Alkohol, bei 90^0 schmelzbar,

Durch direkte Vereinigung von Chlor mit dem Pikramyl stellte Laurent das Chlor-Pikramyl dar. Kleine farblose Prismen, sublimirbar, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Laurent erhielt vier verschiedene Chlorverbindungen, unter welchen zwei isomerische Pikramylchlorüre waren.

Durch Uebergiessen von fein gepulvertem Pikramyl mit Brom, erhielt Laurent das Brom-Pikramyl: $C^{14}H^{6}Br$. In Alkohol und Aether unlöslich.

Die Untersuchungen Laurent's fordern mit Nothwendigkeit, ausser dem Benzoyl $C^{14}H^{5}$ noch ein zweites organisches Radikal, das Pikramyl, anzunehmen, das alsdann wiederum der Ausgangspunkt einer besonderen Reihe — der Pikramylreihe — der sich auch das Bittermandelöl und das Amygdalin einreihen lassen, wird.

Pikramyl . . . . . $C^{14}H^{6}$.

Pikramyloxyd (Bittermandelöl) . . $C^{14}H^{6}O^{2}$.

Schwefelpikramyl . . $C^{14}H^{6}S^{2}$.

Stickstoffpikramyl . . $3C^{14}H^{6} + N^{2}$.

Chlorpikramyl . . . $C^{14}H^{6}Cl$.

Amygdalin . . . . $C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}NH + 2C^{12}H^{10}O^{10}$.

7.

Ueber die

ATROPHIE

des

menschlichen Auges.

INAUGURAL-DISSERTATION

von

DR. RUDOLPH GIESELER.

GÖTTINGEN
bei Rudolph Deuerlich.
1852.

Seinem geliebten Vater

dem Herrn

DR. JOH. CARL LUD. GIESELER

Consistorialrath und ordentlichen Professor der Theologie an der Georg Augusts Universität, Ritter des Guelphenordens etc.

widmet diese Blätter

in tiefster Dankbarkeit und Liebe

der Verfasser.

Vor einem halben Jahre machte ich in einer bekannten medicinischen Zeitschrift (Göschen's deutsche Klinik) die interessanten Resultate bekannt, welche sich mir bei der Untersuchung eines männlichen, mit Atrophia bulbi behafteten Kopfes ergeben hatten. Es war derselbe von der Leiche eines im 45. Lebensjahre an Phthisis laryngea zu Grunde gegangenen Mannes, bei welchem die Atrophia bulbi auf der rechten Seite in Folge einer vor vielen Jahren erlittenen Verletzung dieses Organs entstanden war. Ueber die Art der Verletzung habe ich nichts Sicheres erfahren können. — Obgleich mir seit dieser Zeit die Gelegenheit nicht wieder geworden ist, wiederholt Sectionen von mit demselben Uebel behafteten Menschen anzustellen: so halte ich mich dennoch für berechtigt, den Gegenstand einer wiederholten Betrachtung zu unterwerfen, da ich einerseits Alles das, was mir über diesen speciellen Gegenstand literärisch zugänglich war, nunmehr erwo-

gen, und anderseits keine Gelegenheit versäumt habe, in der reichhaltigen Klinik des Prof. Ruete alle diejenigen Kranken sorgfältig zu untersuchen, welche jenes incurable Uebel zeigten.

Was die Literatur anlangt, so war zwar den Alten der atrophische Augapfel bekannt: eine Untersuchung der Veränderungen in der Leiche (besonders der das Auge umgebenden Gebilde und der Centraltheile), welche uns hier hauptsächlich interessirt, ist jedoch erst ganz neuerdings vorgenommen worden.

Bis auf die neuesten Zeiten unterschied man eine Phthisis bulbi von der Atrophia.

In der Stelle in den Aphorismen des Hippocrates [1]) worin Mauchart (resp. Fraas) [2]) die Atrophia bulbi erwähnt glaubt, muss, wie Kühn gethan [3]), und auch in dem Commentar von Galen in Hippocratis Aphorism. schon geschehen ist, ein Comma zwischen φθινώδεες und ὀφθαλμίαι gesetzt werden. Derselben Ansicht ist Berends [4]).

---

1) Sect. III. 16.

2) Dissert. medic. select. Tubing. Vol. II. 82.

3) Vol. XXIII. p. 723.

4) Oper. postumorum Tom. II. Lection. in Hippocr. Aphorism. p. 405. „Deinde alios, atque in his Lefeburium, loco φθινώδες (substantive) scribere φθινώδεες (adjective), et sic referre ad ophthalmias, nempe quae tabem, sive atrophiam

Dem Vorgange Galens, welcher jenen Unterschied zuerst aufstellte („Phthisis oculi est pupillae diminutio cum obscuratione. Atrophia est parvitas totius oculi et pupillae cum obscuratione“) [1]), wurde, wie gesagt, bis auf die neuesten Zeiten gefolgt. Doch, wie in vielen andern Stücken, zeichnet sich auch hier Celsus aus, indem er jenen Unterschied nicht macht, vielmehr jene beiden Ausdrücke, welche er als Unterabtheilungen von Tabes generalis allerdings gebraucht [2]), für die Atrophia bulbi verwirft und nur von Imminutio oculorum spricht. Er sagt [3]): „Evenit etiam, ut oculi, vel ambo, vel singuli, minores fiant, quam esse naturaliter debeant: idque et acer pituitae cursus in lippitudine efficit, et continuati fletus, et ictus parum bene curati.“

Paulus Aegineta [4]) folgt wieder dem Galen, und beim Oribasius finden sich dieselben Worte.

Noch in einigen der neuesten Lehrbücher ist die Galenische Eintheilung beibehalten [5]), wenn sie auch darin von der Auffassung des Urhebers derselben, wel-

---

oculorum facile relinquant: utrumque ingeniose, fateor, sed fere nimis argute, ut Hippocrati tribui vix possit.“

1) Galen. oper. edit. Kühn p. 435.

2) De medic. libr. III. XXII.

3) Ib. libr. VI. Cap. VI. 14.

4) Paul. Aegin. op. lugdun. 1551. libr. III. Cap. XXII.

5) Vergl. Andreae Grundriss der allgem. Augenheilkunde 1834. p. 519. Fischer Lehrb. p. 346, nach dem Vorgange von Beer.

cher offenbar unter Phthisis oculi die Synicesis pupillae und das Leucom verstand, abwichen, dass sie unter Phthisis oculi eine diesem Namen entsprechende Krankheitsform, also einen von der Atrophie nicht verschiedenen Zustand, aufführen. Einen wesentlichen Unterschied, welcher in der Krankheitsform nicht aufzufinden war, musste ihnen die Aetiologie herleihen: eine zwar nützliche Betrachtungsweise, an welche man aber auch die Forderung der Consequenz stellen muss. Denn wenn man der Abzehrung des Auges durch Eiterung (nach Panophthalmitis) einen besonderen Platz im System einräumt und sie Phthisis nennt, so ist man gezwungen, auch die Atrophien, welche die Folge von Choroideitis, Tuberculosis Choroideae etc. sind, isolirt abzuhandeln und speciell zu benennen — ja das ganze System der Augenkrankheiten müsste genau genommen auf die Aetiologie basirt werden.

In einem wirklichen Schwinden des Glaskörpers, der Retina, der Iris u. s. w., womit gewöhnlich Verdickung der Sclerotica verbunden ist, erblicken wir in den ausgebildeten Fällen von Atrophien des Augapfels die gemeinsame Krankheitsform, welcher allerdings die verschiedensten Ursachen zu Grunde liegen können.

Ich will nun der Vollständigkeit halber den Sectionsbefund, wie ich ihn in dem angeführten

Aufsatze mitgetheilt, vorausschicken, um sodann einige interessante und wichtige Folgerungen daran zu knüpfen.

Nachdem das Gehirn aus dem Schädel genommen, ergab die Betrachtung der Basis Cranii, dass auf der Pars orbitalis ossis frontis der pathologischen Seite die Iuga cerebralia um einige Linien tiefer als auf der andern standen, während die Impressiones digitatae, umfangreicher und geringer an Anzahl, sich auf Kosten der Iuga, besonders am vordern Theile des inneren Randes, verbreitert hatten. Der hintere Theil der Crista galli stand nicht in der Mittellinie, sondern war nach der linken Seite hin gedrängt, so dass die rechts von ihr liegende Abtheilung der Lamina cribrosa um ein Weniges die linke Seite derselben an Grösse übertraf. Der hintere scharfe Rand des Processus ensiformis war auf der rechten Seite weniger stark ausgeschweift, so dass die ganze Decke der Orbita umfangreicher als die der anderen Seite erschien. Dagegen war die von der Ala magna gebildete Grube von geringerer Capacität, als die entsprechende auf der normalen Seite; zu welcher Raumverminderung erstens die geringe Ausschweifung des Processus ensiformis und zweitens eine rechterseits stattfindende Wölbung der Sella turcica beitrugen. Sonst fiel bei der Besichtigung der Basis cranii nichts Be-

merkenswerthes auf. In der grossen Hirnsichel fand sich innerhalb ihres Stirntheils eine wirkliche Verknöcherung, welche die Grösse und fast die Gestalt des Vomer hatte. Betrachtete man die beiden Hemisphären des grossen Gehirns von Oben, so sprach der Totaleindruck für eine geringere Entwicklung der rechten Hemisphäre. Das hintere Ende der Fossa Sylvii zeigte sich auf derselben um einen Zoll weiter nach vorn, als auf der linken, während seine Entfernung vom oberen Rande nur eine Differenz von einigen Linien ergab. Wandte man das Hirn, so sah man zwar in der Art, wie die Fossa Sylvii jederseits den vorderen und hinteren Hauptlappen trennt, keinen Unterschied, aber die Lappenentwicklung war an beiden Hemisphären gerade entgegengesetzt. Während auf der kranken Seite der vordere Lappen, besonders an der inneren Seite des Tractus olfactorius, stärker entwickelt ist, zeigt sich das umgekehrte Verhältniss zwischen den hinteren Lappen. Hier ist das Uebergewicht auf der linken Seite, und besonders fällt die Ungleichheit der Lobi temporales auf. Der Lobus temporalis der pathologischen Seite ist flach, seine Gyri schmäler, der der anderen Seite gewölbt, seine Gyri breiter, besonders der Gyrus hippocampi. Es stimmten also diese verschiedenen Grössenverhältnisse mit den beschriebenen Ungleichheiten auf der Basis cranii vollkom-

men überein. Zu der bedeutenden Entwicklung des Vorderlappens auf der pathologischen Seite stand die Atrophie ihres Olfactorius in grossem Missverhältniss: die Breite des rechten Olfactorius verhielt sich im ganzen Verlaufe zu der des linken wie 2:3. — Die Fissura posterior und der von ihr begrenzte Cuneus zeigten auf beiden Seiten in ihren Dimensionsverhältnissen nichts Abweichendes. Die Tractus optici waren auf beiden Seiten gleich breit, der auf der linken aber dicker; und dort, wo beide Nerven das Chiasma verlassen, ging der rechte verkümmert zu dem atrophischen Bulbus. Der Pedunculus cerebri der pathologischen Seite stand dem andern merklich an Grösse nach; ebenso wurde der Seitenventrikel jenen Seite von dem der linken an Capacität übertroffen. Ein bedeutender Unterschied ergab sich jedoch aus der Vergleichung der Thalami: der rechte Thalamus war nur halb so gross als der linke. Endlich waren auch die vier Hügel ungleich entwickelt. Auf der rechten Seite war besonders der hintere Colliculus klein, und von dem vorderen nur durch eine seichte, nicht quere sondern schräg von aussen und hinten nach innen und vorn laufende Linie getrennt. Durch dessen Kleinheit gewann der vordere; er war jedoch flach und gab dadurch seine schwächere Entwicklung zu erkennen.

Nachdem die Pars orbitalis des Stirnbeins, wel-

che über dem atrophischen Auge dicker war, auf beiden Seiten abgelös't, machte sich auf der pathologischen Seite die ungewöhnliche Grösse des Sinus frontalis und Sinus sphenoidalis sogleich bemerklich. Ersterer hatte sich bis auf die Sutura frontalis verbreitet, während das innere Ende des linken Sinus 3 Linien davon entfernt blieb; seine Tiefe von hinten nach vorn, sowie seine Höhe, betrug 3 Linien, seine Breite 5 Linien mehr, als diese Durchmesser am anderen Sinus; seine Capacität war also mehr als zweimal so gross, als die des letzteren. Die vordere Wand dieses vergrösserten Sinus war stark durchscheinend und gab dadurch ihre geringe Dicke kund, auch fehlte ihr auf der inneren Seite die sonst gewöhnlich vorkommende und auf der anderen vorhandene Andeutung eines Septunis. Nach hinten communicirte der Sinus mit einer kleineren Cellula ethmoidalis anterior, während auf der normalen Seite dieselbe einen doppelt so grossen Umfang zeigte. In gleicher Weise verhielten sich die Dimensionen beider Sinus sphenoidales, und war das Septum zwischen beiden aus der Mittellinie gegen die linke Seite hin gedrängt, correspondirte also mit der angegebenen schiefen Richtung der Crista galli. Der rechte Sinus hatte sich aber nicht allein auf Kosten seines Nachbars vergrössert, sondern auch nach aussen und oben hin ausgedehnt, so dass die rechte

Seite der Sella turcica über ihm etwas gewölbt und auch dadurch die mittlere Schädelgrube, wie oben bereits bemerkt, beengt wurde. Auch hier fand zwischen den Sinus und den Cellulae ethmoidales posteriores ein gleiches Verhältniss Statt, als wie zwichen dem Sinus frontales und den Cellulae anteriores.

Die Antra Highmori waren in ihren Grössenverhältnissen nicht merklich verschieden; ebenso wenig zeigte sich eine bedeutende Differenz zwischen den Augenhöhlen selbst, doch war die linke Orbita etwas umfangreicher.

Die Thränendrüsen und Thränenableitungsorgane hatten rechterseits die normalen Durchmesser; aber die Schleimhaut sowohl der Kanälchen, als die des Thränensackes und Thränennasenkanals war hyperrämisch. Am Ausgange des letzteren war auf beiden Seiten die Klappe recht gut zu bemerken. —

Die quere Augenlidspalte wurde vor dem atrophischen kürzer als vor dem linken Auge befunden, und verhielt sich zur Länge des letztern wie 7 : 11. Die Conjunctiva palpebrarum ging in senkrechten Falten sowohl vom oberen als untern Augenlide auf den verkleinerten Bulbus über (Symblepharon anticum) und war dadurch die Plica bulbo-palpebralis fast vollständig ausgeglichen. Auch der vordere, dem Sitze der Cornea entsprechende Abschnitt des

wiesen aber auch das Dasein eines Rudimentes der Retina.

Die Gefässe, deren feinere Verzweigung im Hirn und Bulbus zu verfolgen gewiss von Interesse gewesen wäre, waren nicht injicirt, konnten also nicht in den Kreis der Untersuchung gezogen werden.

Die Sectionen Larrey's [1]), welche er an Soldaten, die in Folge der aegyptischen Ophthalmie erblindeten, gemacht hat, stimmen in vielen Punkten mit dem geschilderten Befunde überein. Wenn er aber „l'affaisement des arcades sourcilières" als charakteristisch erwähnt (doch wohl nicht aus Galanterie gegen die französischen Phrenologen, denen eine Prominenz des Arcus superciliaris als objectives Zeichen eines entwickelten Orts- und Farbensinnes gilt), so steht nicht allein unser vorliegender Fall, sondern die Untersuchung von 6 Lebenden, welche seit langer Zeit mit atrophischen Bulbis behaftet waren, dieser Angabe entgegen: sie zeigten alle eine mehr oder minder bedeutende Prominenz des Arcus superciliaris. — Bei einigen andern von mir untersuchten, auf diese Art Erblindeten war diese Pro-

---

1) Clinique chirurg. Tom. V. p. 64 ff.

minenz zwar nicht vorhanden, aber die Zeit nach Beginn der Atrophie auch noch zu kurz, um eine solche Metamorphose zu ermöglichen. Niemals aber beobachtete ich eine Abflachung, Einsenkung. Es gehören aber gewiss 1—2 Decennien dazu, ehe überhaupt die geschilderten Veränderungen in den benachbarten Gebilden stark hervortreten können.

Wir glauben, dass Larrey mit Recht die Entwicklung der Intelligenz bei den auf diese Art Erblindeten („qui joignent une gaîté constante et inexplicable") als von der bedeutenden Entwicklung der Stirnlappen abhängig ansieht, während wohl bei den an Amaurose Erblindeten („qui sont tristes"), bei denen häufig auch organische Fehler des Hirns existiren, eine Verfeinerung der Geisteskräfte nicht eintritt. Wir wissen ja wirklich, dass Menschen mit prominirenden Augäpfeln, mit sogenannten Glotzaugen, oft bedeutende Geistesfähigkeiten besitzen; ohne Zweifel, weil die Ursache dieser Prominenz, die kleine Orbita, zugleich der Entwicklung der Stirnlappen freieren Spielraum lässt. Den Alten konnte bei der Schärfe ihrer Beobachtungsgabe die Prominenz des Arcus superciliaris nicht entgehen. Diese Prominenz fällt aber beim atrophischen Auge um so mehr auf, da die Wölbung der das Auge bedeckenden Weichtheile, welche vom Bulbus abhängt, verloren gegangen ist. In ihren Bildsäulen

suchten sie die geistige Eminenz durch eine prominirende Stirn auszudrücken.

Der Anblick eines Erblindeten hat aber daneben etwas Ergreifendes und musste es besonders für die der Anschauung so ergebenen Alten haben [1]). Erwägt man zugleich, dass eine andere Art von Erblindung, welche durch totale Leukome der Cornea beider Augen bedingt wird, den daran leidenden Menschen nach von Ammon's richtiger Bemerkung etwas Homerisches im Ausdruck verleiht [2]); so kann man meiner Meinung nach die Tradition von erblindeten, hervorstechenden Menschen, als Theresias (*μάντις ἀλαός*), Homer, Phineus, der den Argonauten weissagt am Bosporus u. s. w. von schöner Treue der Beobachtung ableiten [3]). —

---

1) „Oculus nobilissimum et pretiosissimum", sagt Plin. 11. 37. 52., „animalis membrum, quo luce fruitur, cujus usus vitam distinguit a morte." — *βλέπειν* wird häufig für „Leben" gebraucht. Der Blinde war für die Alten schon halbgestorben, gehörte schon halb der Unterwelt an. — Zugleich muss auch bemerkt werden, dass der durch die sichtbare Welt nicht zu erschütternde Gleichmuth, die Unbefangenheit des Blinden zwar sehr natürlich ist, aber doch unter Umständen imponiren kann.

2) Dieser Eindruck möchte vorzüglich von der Aehnlichkeit abhängen, welche der Ausdruck solcher Erblindeten mit dem solcher Bildsäulen zeigt, an welchen die verschiedenen sichtbaren Theile des Augapfels gar nicht marquirt sind. —

3) Vergl. auch Odyss. VIII, 63 ff.

Wenn Latrey ferner für die mit atrophischen Augen Erblindeten eine vollkommnere Ausbildung der übrigen Sinne mit dem vergrösserten Stirnlappen in Connex bringt, so macht erstens der Olfactorius von dieser Annahme eine Ausnahme; die übrigen Sinne können aber auch nur indirekt von jener Massenzunahme profitiren, weil keiner vom Stirnlappen selbst entspringt [1]). Ich habe bei allen, oben erwähnten 6 von mir nachher untersuchten Menschen einen unentwickelten Geruchssinn angetroffen: einer derselben, noch mit dem Nasenloch, was der Seite des atrophischen Bulbus entsprach, schlecht, mit dem andern gut. Bei Epilepsia cerebralis und andern Neurosen, die auf organischen Fehlern des Hirns beruhen, treffen wir oft genug die Sinnesorgane im normalen Zustande an, aber ihr Gebrauch ist häufig sehr mangelhaft. Es fehlt diesen Kranken das geistige Combinations-Vermögen, für welches nach unserer Meinung auch der vordere Hirnlappen eine materielle Grundlage ist. Wir halten das Phänomen für richtig, dass bei atrophischen Augen ein vollkommenerer Gebrauch der übrigen Sinne hervortreten kann, finden aber den

1) „Bisweilen trifft Mangel des Gesichtssinnes, wie normal bei vielen Thieren, mit Mangel des Gehörsinnes zusammen." Arnold: pathol. Physiol. Bd. II. Abth. 2. 565.

Grund nicht darin, dass als direkte Folge der Atrophia oculi eine vermehrte Entwicklung des besonderen Centraltheils der übrigen Sinne sich zeigte, sondern in der grössern Entwicklung des materiellen Centrums der Psyche. Erwägt man zugleich, dass die Psyche dieser Menschen durch die sichtbare Welt weder geblendet noch gestört, ihre Aufmerksamkeit den noch functionirenden Sinnesorganen ungetheilt zuwenden kann, dass endlich das Bedürfniss zur Uebung dieser letztern auffordert, so werden wir über die Bedeutung des Phänomens die richtige Ansicht erlangt haben.

Ich habe bisher nur die Thatsachen in's Auge gefasst, ohne meine Ansicht über ihr Zustandekommen zu erwähnen. Es würde vielleicht besser sein, darüber zu schweigen, da, wie schon erwähnt, das Mittel, die Erscheinung der Hypertrophie und Atrophie so weit als möglich zu erforschen, nämlich die Gefässinjektion, in dem vorliegenden Falle nicht möglich war. Es liegt indess die Hypothese am nächsten, dass das besonders durch die rechte Carotis zugeführte Blut im Anfange der Atrophie (vielleicht immer) in derselben Menge wie vorher der entsprechenden Seite des Hauptes zugeführt wird, aber in den Centraltheilen des Sehorgans nach und nach nicht mehr die normale Verwendung findet. Jedenfalls kann die Hypertrophie des Vorderlappens, die

Verdickung der Orbitalwände und die Verknöcherung in der grossen Hirnsichel nur durch vermehrte Blutzufuhr erklärt werden. Durch die bedeutende Massenzunahme des Stirnlappens, wodurch, da sie besonders an der inneren Seite hervortritt, die Crista galli sogar nach links gedrängt wurde, wird auch der darunter verlaufende Olfactorius comprimirt. Bei analogen Bildungsfehlern finden wir dasselbe. Das von Arnold [1]) beschriebene Kind zeigte neben vielen andern Bildungsfehlern, sowohl eine Verschmelzung beider Hälften des Stirnbeins, als auch Verschmelzung der Stirnlappen, und endlich Mangel des Olfactorius. Da die erwähnte Verschmelzung auf erhöhter Bildungsthätigkeit in der Mittellinie des Hirns beruht, so wird es wahrscheinlich, dass auch in unserm Falle die excessive Massenzunahme des Stirnlappens (welche auch vorzüglich in der Mitte Statt fand) die Ernährung des Olfactorius störte.

Es ist gewiss bei der Deutung sämmtlicher Missbildungen mit grosser Vorsicht zu verfahren, da uns so häufig die physiologischen Gründe der gesundheitsgemässen Formen unbekannt sind. Man kann aber nicht allein, sondern man soll den Werth bekannter Einzelheiten durch das Aufsuchen allge-

1) Bemerkungen über den Bau des Hirns etc. Zürich 1838. p. 216 ff.

meiner Gesichtspunkte zu vergrössern suchen; und selbst ein unvollkommnes Ergebniss eines solchen Strebens muss uns willkommner sein, als das einzige Aufsuchen des Details in Verbindung mit dem muthlosen Verzichten, dasselbe zu verketten. Diese Rücksicht bestimmt mich, Thatsachen geltend zu machen, um zuerst den Nutzen der als Nebenhöhlen der Nase bekannten Sinus, und sodann das Zustandekommen ihrer Vergrösserung im vorliegenden Falle zu erklären; indem ich überzeugt bin, dass das Gesagte mich hinlänglich vor dem Verdachte schützen wird, als ob ich die folgende Erklärung für erschöpfend angesehen wissen wollte.

Man hat über die physiologische Bedeutung der Sinus überhaupt gar manche Hypothese aufgestellt. Die Ansicht, welche sie als Hülfsorgane für den Geruchssinn betrachtet wissen will, ist zwar schon von Haller zurückgewiesen worden [1]), neuerdings scheint aber Valentin [2]) jene hypothetische Bedeutung wenigstens nicht als ausgemacht falsch zu betrachten. Wenn nicht schon andere Umstände gegen jene Ansicht sprächen, so würde dieselbe auch durch

1). Elem. Phys. Tom. V. p. 176. „In sinubus plurimis invenimus, nullos esse infantibus, quibus acris odoratus est, et desiderari etiam in nonnullis adultis hominibus, recte eo sensu utentibus etc.“

2) Grundriss der Phys. 1850. p. 516.

das oben geschilderte Verhältniss jener Theile an dem von mir untersuchten Schädel, dessen pathologische Hälfte einen atrophischen Olfactorius und bedeutende Entwicklung jener Sinus aufweist, eben nicht unterstützt werden. Ich glaube, dass zum Theil ihre Existenz physikalisch dem Organe des Auges gegenüber als nothwendig bewiesen werden kann. Sie liegen sämmtlich in den die Orbita bildenden und umgebenden Knochen, und müssigen ihrer Natur gemäss einen etwaigen Druck, Fall oder andere Gewalt, welche von dieser Seite eben durch sie nur auf das Sehorgan einwirken könnte. Man denke sich das Antrum Highmori hinweg, oder vielmehr anstatt desselben einen an Volum gleichen, soliden Knochen, kurz die obere Kinnlade solide; so würde jede Gewalt (z. B. beim Fall nach vorn), ja selbst jede Thätigkeit der Kaumuskeln [1]) den Bulbus oculi beleidigen müssen. Dasselbe gilt von den Sinus sphenoidalis; denn der Processus pterygoideus bildet zwischen ihm und dem hinteren Theil des Processus alveolaris Maxillae superioris ein solides Zwischenstück, wodurch eine mechanische Erschütterung dem auf der Sella turcica liegenden Chiasma

1) „Orbitam habet (sinus maxillaris) incumbentem, subjectos dentes molares fere omnes, quorum alveoli in sinum, ad colliculorum modum eminent.“ Hall. Element. physiol. V. p. 142.

opticum mitgetheilt werden könnte, wenn nicht der Sinus sphenoidalis vorhanden wäre. — Da gerade das Stirnbein so häufig mechanischen Verletzungen ausgesetzt ist, so ist auch vorn oberhalb der Oeffnung der Orbita der Sinus frontalis von entschiedenem Nutzen. Bei den mit Hörnern versehenen Thieren (den Bisulcis), bei welchen die Hörner sowohl als Vertheidigungs- als auch Angriffswaffe dienen, erstrecken sich die Sinus frontales daher bis in den Hornzapfen hinein; die Sinus frontales sind diesen Thieren mit grosser Weisheit von sehr ansehnlicher Grösse verliehen worden. Um das Gesagte, kurz zusammenzufassen: die Widerstandsfähigkeit des Auges, welche, wie bei allen Körpern, von seiner Masse abhängt, wird durch das Dasein der Sinus, welche die umgebende Knochenmasse vermindern, eine grössere. Die genannten Sinus würden also sowohl im anatomischen als physiologischen Systeme nach dieser Ansicht eine geeignetere Stelle in der Beschreibung des Sehorgans finden, als wie bisher in der des Cavum nasi.

Der Zusammenhang der Sinus mit den Luftwegen und der Umstand, dass sie im Foetus nicht existiren, und sehr wenig entwickelt im kindlichen Schädel sich finden, stützt die Vermuthung, dass ihre Entwicklung nicht allein mit der Entwicklung der Respirationsorgane Hand in Hand geht, sondern

vielleicht zugleich von der Entwicklung der letzteren abhängig ist. Der Luftwechsel in den Sinus ist wenigstens von der Respiration abhängig, wie aus pathologischen Fällen erhellt. Portal [1]) beschreibt einen solchen: „Dans un autre malade la lame externe du sinus frontal étoit détruite, et on voyoit la membrane pituitaire qui étoit soulevée à chaque expiration.“

Es ist daher wahrscheinlich, dass mit zunehmendem Alter, also wachsender Respirationsthätigkeit, die Ausbildung der Sinus in den noch saftreichen Knochen auch mechanisch durch den Luft-Ein- und Austritt befördert werde. Im Greisenalter tritt die Respirationsfunction mehr zurück, die Sinus der Orbita werden daher wieder enger [2]).

Wenden wir diese Ansicht auf die bedeutende Entwicklung des Sinus frontalis, welche nach meinen Beobachtungen sich constant beim atrophischen Auge findet, an: so erklärt sich dieselbe vielleicht dadurch, dass nicht allein der Stirnlappen des grossen Gehirns, sondern auch der vordere Abschnitt

1) Anatom. médic. Tom. I. 168.

2) Malgaigne fand die Sinus bei bejahrteren kleiner, als bei Individuen unter 50 Jahren (Abhandlung der Chirurgischen Anatomie, aus dem Französ. von Reiss I. p. 238.). Gleichfalls Portal, welcher sagt: „ils se rétrécissent dans les vieillards.“

des Schädels auf der pathischen Seite eine vermehrte Menge Blut bekommt. Im Stirnlappen und an den Knochen der Orbita dient diese Stoffzufuhr zur Massenvermehrung; die blutreicheren Wände des Sinus frontalis werden indess weicher und nachgiebiger und können dem ununterbrochenen Eindringen der Luft bei der Respiration (insbesondere dem Akte der Exspiration) nicht widerstehen: sie werden ausgedehnter, grösser, und ihre Wände dünner. — Für den Sinus sphenoidalis, welcher unter dem Chiasma und dem Gyrus hippocampi liegt, ist natürlich diese Erklärung nicht passend. Er muss dadurch, dass er sich jenen atrophischen Theilen des Hirns accomodirt (horror vacui der Alten), ausgedehnt werden.

Ich hätte endlich das beim atrophischen Auge gewöhnlich vorkommende Zusammenfallen der Sclerotica in vier Portionen, welches im vorliegenden Falle vermisst wurde, zu erwähnen. Jedenfalls ist für diese Erscheinung die in meinem Aufsatze angeführte Thatsache, dass die Sclerotica an den Insectionsstellen der vier graden Augenmuskeln am dünnsten ist, ein bedeutendes Moment. Ohne Zuthun der Muskeln müssen die dünnsten Stellen von dem atmosphärischen Luftdruck nach innen gepresst werden. Die Muskelthätigkeit kann nur hinzukommen, wenn noch Flüssigkeit im Bulbus vorhanden ist, und wenn im Augenblicke der Verletzung oder auf

der Höhe der Entzündung krampfhafte Contraction ihnen die Einwirkung auf den collabirten Bulbus gestattet. Das vordere Segment wird dann von den stärkeren und in grösserer Anzahl als die obliqui vorhandenen Rectis stärker nach Hinten gezogen und dem hinteren Pole des Bulbus genähert, welcher letztere wegen des Fettpolsters in seiner Lage verharrt. Das hintere Segment wird abgeflacht, die vorhandene Flüssigkeit im Auge, sei sie Rudiment der Augenflüssigkeit oder Exsudat, wird nach vorn getrieben: das vordere Segment behält seine Spannung. Der Durchmesser des Bulbus, welcher der Augenaxe entspricht, ist verkürzt: es muss also der auf diesem Durchschnitt senkrecht gedachte Querschnitt grösser werden. Die Muskeln contrahiren sich jedoch ihrer ursprünglichen tangentiellen Richtung getreu und setzen an ihren vier Insertionsstellen der gedachten Ausdehnung des Bulbus in die Quere Grenzen. Hieraus ergiebt sich, dass bei partiellem Inhalt und krampfhafter Contraction der Muskeln nicht von einer Einsenkung, sondern von einer pauschichten Hervortreibung der zwischen den vier Rectis gelegenen Stellen der Sclerotica die Rede sein kann, welche bei der derben Textur der Sclerotica nicht beträchtlich ausfallen wird.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.

8.

Ueber

DAS SILBERSUPEROXYD

und

über die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoffgas.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

F. Mahla.

Göttingen,

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. A. Huth.

1852.

I. Ueber das Silbersuperoxyd.

Der Körper, den man Silbersuperoxyd zu nennen pflegt, ist im Jahre 1804 von Ritter entdeckt und von ihm auf dem Wege dargestellt worden, der bis auf den heutigen Tag noch der einzige ist, auf dem er erhalten werden kann [1]), wenn man die von Schönbein angegebene Bildungsweise durch das noch sehr räthselhafte, sogenannte Ozon ausnimmt. Seine Bildung geschieht bekanntlich durch den galvanischen Strom an dem positiven Leitungsdrath in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Während an dem negativen Leiter

1) Gehlen's n. allg. Journal der Chemie 3. 561.

metallisches Silber in Krystallen reducirt wird, bildet sich das Superoxyd an dem positiven in Gestalt schöner metallglänzender Prismen.

Nach Ritter beschäftigte sich zunächst v. Grotthuss [1]) mit diesem Körper, ohne indess den bekannten Thatsachen mehr hinzuzufügen, als die, dass er von Ammoniak unter lebhafter Entwicklung von Stickgas aufgelöst wird, dass er also das Vermögen besitzt, das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen.

Später machte Fischer verschiedene Beobachtungen darüber bekannt [2]), namentlich die, dass er von Salpetersäure, ohne Sauerstoff-Entwicklung mit brauner Farbe aufgelöst wird und dass er die Eigenschaft hat, beim Erhitzen eine Art von Verpuffung zu zeigen.

Die ersten Versuche zur Ausmittelung seiner quantitativen Zusammensetzung wurden 1843 von Wallquist [3]) publicirt. Er glaubte dafür die ver-

---

1) Schweiggers Journal für Chemie 28. 324.

2) Kastners Archiv 16. 215.

3) Förhandl. vid de scandin. Naturforsk. möte, Juli 1843, und Erdmann's Journal für practische Chemie 31. 179.

muthete und wahrscheinliche Zusammensetzung = AgO^2 zu finden, denn er fand in 100 Theilen:

		Berechnet	Aequiv.
Silber	= 87,23	= 87,11	= 1
Sauerstoff	= 12,77	= 12,89	= 2

Ein Jahr später machte jedoch Fischer darauf aufmerksam, dass dieser Körper, selbst nach dem vollständigsten Auswaschen, beim Erhitzen rothe Dämpfe von salpetriger Säure entwickle, dass also die Analysen von Wallquist nicht richtig sein könnten, und später publicirte er eine Untersuchung darüber [1]), durch die er es wahrscheinlich zu machen suchte, dass dieses sogenannte Superoxyd nicht allein Salpetersäure, sondern auch Wasser enthalte, — dass es eine wasserhaltige Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit Silbersuperoxyd sei und dass seine Zusammensetzung durch die Formel $4\,AgO^2 + AgONO^5 + 2HO$ ausgedrückt werde. Aus dem Entweichen des Wassers erklärte er die erwähnte Eigenschaft, beim Erhitzen eine Art von Verpuffung zu zeigen, ohne dass er beobachtete, dass hiebei zugleich Sauerstoffgas entwickelt wird.

Bei diesen widerstreitenden Angaben beschloss ich selbst Versuche anzustellen, in der Hoffnung,

1) Erdmanns Journal für praktische Chemie 32. 108.

dadurch über die wahre Constitution dieses Körpers Aufschluss zu erhalten. Aus diesen Versuchen, die ich in dem chemischen Laboratorium zu Göttingen anstellte, sind die folgenden Resultate hervorgegangen.

Zur Darstellung dieses Körpers wandte ich zwei Elemente einer Grove'schen Batterie und eine Lösung von reinem neutralen salpetersauren Silberoxyd an. Da bei der Einwirkung des Stroms die entstehenden Krystallisationen von Silber und Superoxyd eine grosse Neigung haben in einander zu verwachsen und es dadurch schwierig werden kann, das Superoxyd frei von metallischem Silber zu erhalten, so bewirkte ich ihre richtige Getrenntheit ganz einfach dadurch, dass ich in die grössere Schaale, welche die Silberlösung enthielt, eine zweite kleinere stellte, so dass deren Ränder unter der Oberfläche der Flüssigkeit standen, also die äussere umgebende Lösung und die innere in der kleineren Schaale ein unmittelbares Continuum bildeten.

In die äussere Lösung tauchte der negative Pol, in die innere der positive, beide aus dickem Platindrath bestehend. Die Bildung tritt momentan ein und schreitet sehr rasch fort, besonders

bei Anwendung eines durch recht starke Salpetersäure hervorgebrachten Stroms.

Von Zeit zu Zeit muss man das Abfallen der gebildeten Superoxydkrystalle von dem Drathe durch gelindes Anstossen zu bewirken suchen, weil sie sonst über die Ränder der kleinen Schaale hinüber zu wachsen und sich mit der Vegetation von reducirtem Silber zu vereinigen anfangen. In Berührung damit verschwinden sie nach Unterbrechung des Stromes wieder und lösen sich mit dem reducirten Silber wieder zu salpetersaurem Salz auf. Es ist leicht, sich auf diese Weise im Verlaufe weniger Stunden mehrere Gramme reines Superoxyd zu verschaffen. Die Schnelligkeit, mit der es sich bildet und zu den schönsten Krystallisationen gestaltet, ist bewundernswürdig. Bei einer gewissen Concentration der Lösung und einer gewissen grösseren Stärke des Stroms erhielt ich Krystalle von dem Volumen kleiner Erbsen. So lange hiebei in der Lösung noch nicht viel Säure frei geworden ist, entwickelt sich bei diesem Process weder an dem negativen noch an dem positiven Pol ein Gas; erst wenn viel Säure frei geworden ist, fängt Sauerstoffgas am positiven Pol an sich zu entwickeln und die Bildung des Superoxyds, das sich nun pulverförmig ausscheidet, sehr zu vermindern. Auch zeigt sich, wenn dieser Zeit-

punkt eingetreten ist, bisweilen die Erscheinung, dass das am negativen Pol sich ansammelnde Metall nicht mehr die schöne silberweisse, sondern eine rein schwarze Farbe annimmt, welche sich auch dem schon vorher ausgeschiedenen weissen Metall mittheilt. Diese Farbe verschwindet aber wieder, sobald der Strom unterbrochen wird; das schwarze Metall wird dann wieder weiss.

Die Form des Superoxyds ist ein Octaeder, allem Anscheine nach ein reguläres. Ungeachtet des Glanzes der Flächen sind sie gekrümmt u. eignen sich daher nicht zu einer genauen Messung. Auch findet man zuweilen in den Flächen treppenartige Vertiefungen, wie denn überhaupt sich bei diesem Körper eine grosse Neigung zeigt, dass sich eine grosse Zahl einzelner Octaeder-Individuen in der Richtung einer Hauptachse zu einer langen prismatischen Gestalt symmetrisch über einander gruppirt, ähnlich wie man es so bei dem gediegenen Silber findet. Daher erhält man ihn mehrentheils in schmalen, oft zolllangen Prismen, die auf den ersten Blick zu einem ganz anderen Krystallisationssystem zu gehören scheinen. Die Angabe von Grotthuss, dass er in Tetraedern krystallisire, muss auf einem Irrthum beruhen, denn nie erhielt ich ihn in dieser Form.

Die Krystalle haben eine grauschwarze Farbe, starken dunkeln Metallglanz und sind sehr spröde. Ihr specifisches Gewicht ist = 5,474.

Beim Erhitzen bis zu 110° entwickelt dieses Superoxyd plötzlich unter einer Art schwacher Verpuffung und indem die Krystalle zu Pulver zerfallen, reines Sauerstoffgas. Wendet man es hiebei in Pulverform an, so geräth die Masse in solche Bewegung, dass sie wie überwallt und aus dem Rohr herausgetrieben wird. Erhitzt man den Rückstand weiter, so entwickelt er rothe Dämpfe von salpetriger Säure und verwandelt sich in weisses metallisches Silber. Diese nach dem Erhitzen bis zu 100° bleibende Substanz ist nemlich ein Gemenge von Silberoxyd, AgO, und salpetersaurem Silberoxyd, welches letztere sich nun durch Wasser ausziehen lässt, während das davon zurückbleibende Silberoxyd nun mit Chlorwasserstoffsäure nicht mehr Chlor, und mit Ammoniak nicht mehr Stickgas entwickelt.

Durch Schwefelsäure wird das Silbersuperoxyd unter Sauerstoffentbindung in gewöhnliches Silbersalz verwandelt. Mit farbloser concentrirter Salpetersäure bildet es eine portweinrothe Lösung, welche aber beim Erhitzen Sauerstoffgas entwickelt und sich in gewöhnliches Silberoxydsalz verwan-

delt. Dieselbe Verwandlung erleidet es ohne Sauerstoffentwicklung durch Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält. Mit Oxalsäure-Lösung bewirkt es beim gelinden Erwärmen lebhafte Kohlensäure-Entwicklung und verwandelt sich in weisses oxalsaures Silberoxyd. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es unter Chlor-Entwicklung weisses Chlorsilber. Von Ammoniak wird es unter lebhafter Entwicklung von Stickgas aufgelöst. Diese Zersetzung ist so heftig, dass die Krystalle rachetenartig in der Flüssigkeit herumgetrieben werden. Wasserstoffgas ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung darauf; beim gelindesten Erhitzen jedoch wird es darin unter schwacher Explosion auf einmal reducirt. In Wasserstoffsuperoxyd verwandelt es sich unter heftiger schäumender Sauerstoffgas-Entwicklung in metallisches Silber. — Es war denkbar, dass dieser Körper an sich wirkliches Silbersuperoxyd sei, welches jedoch in Folge der raschen Entstehung und Vergrösserung der Krystalle salpetersaures Silberoxyd mechanisch eingeschlossen enthalte, dessen Zersetzung beim Erhitzen die rothen Dämpfe liefere. Allein schon Fischer machte darauf aufmerksam und L. Gmelin [1]) bestätigt es, dass selbst durch das sorgfältigste Auswaschen nicht alles salpetersaure Silberoxyd

1) s. dessen Handbuch III. 602.

ausgezogen werden könne. Ich selbst überzeugte mich von der Richtigkeit dieser Angabe, indem ich fand, dass die wohl abgewaschenen Krystalle des Superoxyds, zu sehr feinem Pulver zerrieben, beim Auswaschen mit Wasser fortwährend, jedoch in abnehmender Menge, an dasselbe salpetersaures Silberoxyd abgeben, während dabei stets eine schwache Entwicklung von Sauerstoffgas stattfindet. Es geschah dieses Auswaschen in einem Glase durch Decantation, um den möglichen zersetzenden Einfluss eines Papierfiltrums zu verhüten. Durch heisses Wasser wird diese Zersetzung noch rascher bewirkt. Doch scheint es nicht möglich zu sein, auf diese Weise die Zersetzung in salpetersaures Salz und zurückbleibendes reines Superoxyd vollständig zu vollenden. Als ich den so bleibenden Rückstand nach eintägigem Waschen analysirte, fand ich darin 81,698 Procent Silber, nach zweitägigem Waschen 82,78 Procent, nach dreitägigem 83,299 Procent. Das reine Superoxyd dagegen müsste 87,11 Procent Silber enthalten. Hieraus lässt sich vielleicht das von Wallquist erhaltene Resultat erklären, dem es gelungen zu sein scheint, die Verbindung vollständig auf die obige Weise zu zerlegen, so dass er also zu seiner Analyse das wirkliche reine Superoxyd anwandte, wiewohl damit die von mir beobachtete beständige Entwickelung von Sauerstoffgas nicht in Einklang zu brin-

gen ist. Auch zeigte mir dieser Rückstand beim Erhitzen stets noch rothe Dämpfe. Hiernach schien es also ausgemacht zu sein, dass dieser Körper wirklich eine Verbindung von Superoxyd mit salpetersaurem Oxyd sei.

Analyse.

Die Analyse dieses Körpers war in so fern nicht ganz leicht und bot eine Unsicherheit dar, als es, wegen seiner Zersetzbarkeit durch Wasser, schwer war, die Grenze zu treffen, wo man mit Entfernung der anhängenden Silberlösung durch Auswaschen aufhören sollte. Indessen glaube ich dadurch die Zersetzung möglichst vermieden zu haben, dass ich beim Auswaschen die Krystalle noch ganz anwandte. Sie wurden dann theils im Luftbade bei einer Temperatur von 35°, theils bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis das Gewicht constant blieb.

1. *Stickstoffbestimmung.* Es wurden hierzu zwei Wege eingeschlagen. Bei dem einen Verfahren wurde die Eigenschaft des Ammoniaks, das Silbersuperoxyd unter Stickgas-Entwicklung zu

zersetzen und aufzulösen, benutzt. Diese Auflösung wurde mit reinem salpetersäurefreien Barytwasser bis zur Verflüchtung alles Ammoniaks gekocht, sodann abfiltrirt und das Filtrat mit Kohlensäure übersättigt. Diese Lösung wurde nun zur Trockne verdampft, um den kohlensauren Baryt, der sich theilweise in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst hatte, abzuscheiden, der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen und sodann der, als salpetersaures Salz in Lösung gekommene, Baryt mit Schwefelsäure niedergeschlagen. Der schwefelsaure Baryt wurde nun abfiltrirt, geglüht, gewogen und daraus der Stickstoff berechnet.

Es wurden zu diesem Versuche 3,3099 Grm. Superoxyd angewandt und daraus als Endresultat 0,4525 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, die 1,643 Proc. Stickstoff oder 6,3 Procent Salpetersäure im Superoxyd entsprechen.

Eine zweite Methode gründete sich auf das oben angegebene Verhalten des Superoxyds, beim Erhitzen bis zu 110° Sauerstoffgas zu entwickeln und sich in ein Gemenge von Silberoxyd und salpetersaurem Silberoxyd zu verwandeln. Durch Bestimmung der Menge des letzteren konnte unmittelbar die Salpetersäure-Menge in dem Superoxyd, da nun der Stickstoff in Form von Salpetersäure

dasin enthalten war, bestimmt werden. Es brauchte nur nach dem Erhitzen aus dem Rückstand das salpetersaure Salz mit Wasser ausgezogen und das Silber daraus durch Salzsäure gefällt zu werden. Das gefällte Chlorsilber wurde gewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen, dabei das Filtrum verbrannt, die Asche mit Salpetersäure oxydirt, mit Salzsäure versetzt, eingetrocknet, erhitzt und gewogen.

Aus 2,5097 Grm. Superoxyd wurden auf diese Weise 0,4855 Grm. Chlorsilber erhalten entsprechend 1,888 Procent Stickstoff oder 7,2 Procent Salpetersäure.

Der Mittelwerth für den Stickstoff aus beiden Versuchen ist 1,765 Procent, entsprechend 6,7 Procent Salpetersäure.

2. *Bestimmung des Sauerstoffs*, der mit Silber zu Superoxyd verbunden ist. Hiezu wurde die Eigenschaft des Superoxyds, die Oxalsäure in Kohlensäure zu verwandeln, benutzt. Die Zersetzung geschah nach Art der Sodaproben in einer kleinen, mit einer Eingussröhre versehenen, Flasche, verbunden mit einem kleinen Chlorcalciumrohr, durch welches das Kohlensäuregas in einen gewogenen Liebig'schen Kugelapparat geleitet und

hier von Kalilauge absorbirt wurde. Nach beendigter Zersetzung und Verwandlung des Superoxyds in weisses oxalsaures Salz wurde eine Zeit lang atmosphärische Luft durch den Apparat gesaugt und dann die Kohlensäure gewogen.

3,3101 Grm. Superoxyd gaben auf diese Art 0,9117 Grm. Kohlensäure, entsprechend 5,008 Procent Sauerstoff mit Silber zu Superoxyd verbunden; indem nemlich immer ein Atom Sauerstoff des Superoxyds sich mit einem Atom Oxalsäure zu zwei Atomen Kohlensäure verbinden, entsprechen je zwei Atome Kohlensäure einem Atome Sauerstoff des Superoxyds, folglich 0,9117 Grm. Kohlensäure 0,1658 Grm. Sauerstoff oder 5,008 Procenten.

Wiewohl sich dieser Superoxyd - Sauerstoff durch Erhitzen bei einer Temperatur von 110° austreiben lässt, so konnte er doch nicht auf diese Weise direct bestimmt werden, weil, wie es sich bei einem solchen Versuche zeigte, zugleich das in der Verbindung enthaltene Wasser mit entwich, dessen directe Bestimmung mir hierbei wegen seiner kleinen Menge nicht sicher genug zu sein schien.

3. *Wasserbestimmung.* 1,6245 Grm. Superoxyd, in einer Glasröhre bis zu 110° erhitzt, ver-

loren 0,1003 Grm. oder 6,174 Procent an Gewicht. Zieht man hiervon die aus der oben erhaltenen Kohlensäure-Menge berechnete Sauerstoff-Menge = 5,008, ab, so bleiben für Wasser 1,666 Procent.

4. *Silberbestimmung.* Wenn man behuf der Stickstoffbestimmung die vorher bis 110° erhitzte Masse mit Wasser auszieht und im Filtrat das, als salpetersaures Salz in Lösung gekommene, Silber mit Salzsäure niederschlägt, so erhält man das Silber in zwei verschiedenen Antheilen, auf der einen Seite als Chlorsilber, auf der andern als Silberoxyd, woraus sich alsdann durch Addition die ganze Menge des Silbers finden lässt; nur ist es nöthig, das Silberoxyd zu glühen und als metallisches Silber zu bestimmen.

Es wurden oben 2,5097 Grm. Substanz angewandt und daraus 0,4855 Grm. Chlorsilber erhalten, die 0,3654 Grm. Silber entsprechen, was 14,559 Procent entspricht. Auf der andern Seite wurden 1,6699 Grm. metallisches Silber erhalten, die 66,541 Procent ausmachen. (66,541 + 14,559 = 81,100).

In dem von der obigen Kohlensäurebestimmung zurückgebliebenen oxalsauren Silberoxyd wurde das Silber durch Behandlung mit Salzsäure als Chlor-

silber bestimmt. Die angewandten 3,3101 Grm. Superoxyd gaben 3,5926 Grm. Chlorsilber, entsprechend 81,698 Procent Silber im Superoxyd.

Bei einer andern zur Kohlensäurebestimmung verwendeten Portion wurde das oxalsaure Silber ebenfalls durch Salzsäure zersetzt. 3,3081 Grm. Superoxyd gaben 3,5480 Grm. Chlorsilber, entsprechend 80,732 Procent Silber.

Von diesen drei Silberbestimmungen beträgt der Mittelwerth = 81,176 Procent.

Der ganze Sauerstoffgehalt wurde durch Rechnung bestimmt, indem eine gewisse Quantität Superoxyd im Luftbade bei einer Temperatur von 40° getrocknet und dann über Schwefelsäure erkalten gelassen wurde. Das so vollständig getrocknete Superoxyd wurde geglüht, das rückständige Silber auf Procente berechnet und diese Summe nebst der gefundenen Menge Wasser und Stickstoff von 100 abgezogen, was den Sauerstoff sogleich in Procenten gab. Von 0,4910 Grm. Superoxyd wurden 0,3982 Grm. Silber erhalten, was für den Sauerstoff 16,030 Procent ausmacht.

Stellt man die so erhaltenen Resultate zusammen, so erhält man für das sogenannte Silbersuperoxyd in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

Silber	81,176
Sauerstoff	16,030
Stickstoff	1,765
Wasser	1,166
	100,137

Nimmt man an, was am wahrscheinlichsten ist, dass dieser Körper den Stickstoff in Form von Salpetersäure enthält, so führt die Berechnung der obigen Zusammensetzung zu der Formel:

$$5\,\ddot{A}g + \dot{A}g\ddot{N} + \dot{H}$$

also eine Verbindung von 5 Aeq. Silbersuperoxyd mit 1 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd und 1 Aeq. Wasser, die in 100 Theilen voraussetzen würde:

Silber	81,097
Sauerstoff	16,023
Stickstoff	1,753
Wasser	1,127
	100,000

Eine solche Verbindung von einem Superoxyd mit einem Salz ist bis jetzt ohne Beispiel, wiewohl mehrere sonderbare Verbindungen von salpetersauren Salzen mit den verschiedenartigsten anderen Salzen bekannt sind, wie z. B. die von Berzelius entdeckte krystallisirende Verbindung von salpetersaurem Kali mit Kalium-Sulfowolframiat, die von Wöhler beschriebenen Verbindungen von salpetersaurem Silberoxyd mit Cyansilber und Cyanqueck-

silber, von salpetersaurem Kali mit mellithsaurem Kali.

Eine andere Vorstellungsweise von der Constitution dieser Verbindung wäre die Annahme, dass sie nur aus salpetersaurem Silbersuperoxyd bestände, zusammengesetzt nach der Formel: $\ddot{A}g^6\ddot{\ddot{N}}$, und dass das gefundene Wasser nur in Folge der raschen Bildung der Krystalle mechanisch eingeschlossenes Wasser sei. Sie müsste dann in 100 Theilen enthalten:

Silber	81,19
Sauerstoff	17,05
Stickstoff	1,76
	100,00

Der Salpetersäuregehalt darin würde 6,7 Procent ausmachen, wie es wirklich als Mittel der beiden Versuche gefunden wurde.

Eine dritte Vorstellungsweise von ihrer Constitution ist, dass sie die sogenannte Untersalpetersäure $\dddot{N}$ enthielte und eine Verbindung von dieser mit Silbersuperoxyd und Wasser wäre, zusammengesetzt nach der Formel:

$$6\,\ddot{A}g + \dddot{N} + \dot{H},$$

die, wie man sieht, dieselben Elemente in derselben Proportion enthält, wie die zuerst aufgestellte Formel.

Vielleicht ist dieser Körper dennoch im Wesentlichen und an sich nur Silbersuperoxyd, das, wie schon gesagt in Folge der raschen Bildungsweise der Krystalle und der raschen Uebereinanderlagerung der Theilchen das salpetersaure Salz und Wasser nur mechanisch eingeschlossen enthält. Es scheint dafür der Umstand zu sprechen, dass, nach Fischer, das schwefelsaure Silberoxyd in dem electrischen Strom ein ähnliches und zwar schwefelsäurehaltiges Superoxyd, und dass nach meiner Beobachtung auch das Fluorsilber einen ähnlichen schwarzen, aber wenig krystallinischen Körper bildet, der sich im Uebrigen wie das andere Superoxyd verhält, nur dass er beim Erhitzen das Glas stark angreifende Dämpfe entwickelt. Wollte man einen solchen mechanischen Einschuss von dem zur Bildung dienenden Salz nicht zugeben, so müsste man annehmen, dass das Silbersuperoxyd die Fähigkeit besitze sich mit den verschiedensten Silbersalzen in bestimmter Proportion chemisch zu verbinden.

II. Ueber die Bildung der Schwefelsäure aus schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas.

Bekanntlich machte H. Davy, im Zusammenhang mit seinen Forschungen über die Natur der Flamme und der Erfindung seiner Sicherheitslampe die Entdeckung, dass erhitztes Platin die Eigenschaft hat in einem Gemenge von atmosphärischer Luft und Alkohol- oder Aether-Dampf fortzuglühen und auf seiner Oberfläche deren langsame Verbrennung zu bewirken. Dies führte Döbereiner und Andere auf die Beobachtung, dass auch verschiedene Metalloxyde gleich dem Platin die langsame Verbrennung von Alkoholdampf zu unterhal-

ten vermögen. Auf Veranlassung des Herrn Professor Wöhler, der es für wahrscheinlich hielt, dass sich diese Wirkung auch auf ein Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoffgas erstrecken werde, stellte ich hierüber einige Versuche an, in der Art, dass ich vermittelst eines geeigneten Apparates über die in einem Glasrohre glühenden Metalloxyde ein getrocknetes Gemenge von ungefähr 2 Volumen schwefligsaurem Gas und einem Volumen Sauerstoffgas oder auch atmosphärischer Luft leitete.

1. *Kupferoxyd* veranlasste sogleich die Bildung dicker weisser Nebel von Schwefelsäure.

2. *Eisenoxyd* verursachte eine ebenso starke vereinigende Wirkung auf das Gasgemenge als Kupferoxyd.

3. *Chromoxyd* veranlasste ebenfals die Bildung weisser Nebel von Schwefelsäure.

4. Besonders kräftig wirkte ein durch Fällung bereitetes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd.

Eine und dieselbe Menge von Oxyd scheint hiebei unbegrenzte Mengen der Gase in Schwefel-

säure verwandeln zu können. Die Vereinigung des Gasgemenges zu Schwefelsäure geht so leicht und rasch in solcher Menge von sich, dass es den Anschein hat, als müsse von diesem Verhalten praktische Anwendung gemacht werden können.

5. *Kupferoxyd*, ohne Sauerstoffgas in schwefligsaurem Gas erhitzt, wird zu rothem Oxydul reducirt, unter Bildung von Schwefelsäuredämpfen die aber zu erscheinen aufhören, sobald die Reduction vollendet ist.

6. *Eisenoxyd*, ebenso ohne Sauerstoffgas in schwefligsaurem Gas geglüht, veranlasst ebenfalls die Bildung der Schwefelsäuredämpfe, die jedoch in dem Maasse schwächer wird, als das Oxyd zu Oxydoxydul reducirt wird, worauf die Schwefelsäurebildung ganz aufhört.

7. *Chromoxyd*, ohne Sauerstoffgas in schwefliger Säure erhitzt, bleibt unverändert; es bildet sich keine Spur von Schwefelsäure.

8. *Metallisches Kupfer*, in Schwammform in das Gasgemenge über Quecksilber gebracht, übt bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Verlaufe mehrerer Tage keine Wirkung darauf aus. Erhitzt man aber den Kupferschwamm darin, so bildet sich

Schwefelsäure, jedoch nicht eher als bis das Kupfer auf der Oberfläche in Oxyd verwandelt ist.

9. *Kaustische Kalkerde*, in dem Gasgemenge erhitzt, wird lebhaft glühend und verwandelt sich in schwefelsaures Salz, ohne Bildung von freier Schwefelsäure.

10. *Wasserdampf*, mit dem Gasgemenge durch ein schwach glühendes Porcellanrohr geleitet, veranlasst nicht die Bildung von Schwefelsäurehydrat wie nach dem Verhalten der Kalkerde mit einiger Wahrscheinlichkeit erwartet werden konnte.

11. *Platinblech*, polirt und durch Behandeln mit heisser Schwefelsäure, Alkali und Wasser vollkommen gereinigt, wirkt auf das trockne Gasgemenge wie Platinschwamm; es veranlasst noch weit unter der Glühhitze mit grosser Leichtigkeit die Bildung von wasserfreier Schwefelsäure, ohne die geringste sichtbare Veränderung seiner Oberfläche. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint es keine Wirkung darauf auszuüben.

Ich hatte Gelegenheit bei diesen Versuchen das Verhalten eines durch Fällung bereiteten Gemenges von Eisenoxyd und Kupferoxyd zu Wasserstoffgas zu beobachten, wenn man letzteres aus einer Glas-

röhre, die zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, auf das vorher erwärmte Gemenge der beiden Oxyde ausströmen lässt. Es zeigte sich dabei nämlich die merkwürdige Erscheinung, dass dasselbe in dem Wasserstoffstrom plötzlich zu glühen anfing und zu glühen fortfuhr. Richtete man durch Blasen einen kalten Luftstrom darauf, so hörte das Glühen auf, und es zeigte sich, dass das Kupferoxyd zu metallischem Kupfer reducirt war, wie sich durch seine rothe Farbe zu erkennen gab.

Es ist dieses Verhalten von diesem Gemenge in so fern bemerkenswerth, als es Aehnlichkeit mit dem im Wasserstoff zum Glühen gerathenden Platinschwamme zeigt. Man weiss nun schon länger, dass Kupferoxyd, bei der Reduction durch Wasserstoffgas zu Metall, glühend wird, und es kann daher dieses Fortglühen in freier Luft nur darin seinen Grund haben, dass das anfangs erhitzte Gemenge von Eisenoxyd und Kupferoxyd durch den einwirkenden Wasserstoff reducirt, durch die hinzuströmende Luft aber immer wieder von Neuem oxydirt, und durch die fortwährende Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser im Glühen erhalten wird.

9.

EXPERIMENTS

ON THE

ARTIFICIAL PRODUCTION

OF

CRYSTALLIZED MINERALS.

AN INAUGURAL DISSERTATION

ON PROMOTION TO THE RANK

OF

DOCTOR OF PHILOSOPHY

AT THE

GEORGIA AUGUSTA UNIVERSITY.

BY

N. S. MANROSS

OF

THE UNITED STATES.

GÖTTINGEN, MDCCCLII.

PRINTED BY W. FR. KAESTNER.

(DIETERICH'S UNIVERSITY PRESS.)

[redacted]

INTRODUCTION.

The following course of experiments, on the production of artificial minerals in the dry way, was undertaken at the suggestion, and under the direction of Professor Wöhler, in the Göttingen Laboratory.

While the experiments were in progress, and after the first successful results had been attained, there appeared the second and third papers of Ebelmen, detailing his very interesting and successful experiments in the same direction. It was still thought justifiable to proceed with the course begun, even at the risk of being anticipated by him in future papers.

A process had also been hit upon, which promised interesting results, with very simple means.

It consisted in fusing a potash or soda salt of the acid, with an excess of the easily fusible chloride of the required base.

It is known from the experiments of Berthier, that when two salts, each of an acid combined with an oxyd, (as for instance a carbonate and sulphate), are fused together, the result is generally a double salt. Hence, neither of them is obtained crystallized by itself. On the other hand, two salts of unlike constitution, (as a sulphate and a chloride), seldom enter into combination, and when this does happen, as in the case of certain phosphates, it only facilitates the imitation of the natural mineral.

Consequently, when two such salts react, the resulting acid and oxyd compound, being generally far less fusible than the chloride, either crystallizes out as fast as formed, or is held in solution and deposited on cooling.

This simple process is undoubtedly capable of still further application, not only to the forma-

tion of several compounds which occur in nature, but also to the crystallization of many salts, which, on account of their insolubility, are known only as amorphous precipitates. Indeed, from the facility with which this method afforded crystals, in many cases large and perfect enough for tolerably accurate measurement, and that too in the short space of one or two hours, it would seem just to infer that the enormous masses of metallic chlorides now dissolved and collected in the ocean, may have formerly played an important part in the production of crystallized minerals.

The furnace employed in these experiments was a common cylindrical draft furnace, built in the wall of the laboratory. It was capable of giving a strong red heat, and, when tightly closed, of retaining the chlorides in fusion from one to two hours.

It would he highly interesting to repeat these experiments upon a larger scale, and under more favorable circumstances. There can be little doubt that by using several pounds of the materials at

a time, and with a furnace which would occupy perhaps two or three days in cooling, crystals could be obtained approaching in size those which usually occur in nature.

For the sake of convenient comparison, the corresponding characters of the natural minerals have been given, in connexion with the results of the analyses.

I. HEAVY SPAR.

$\dot{Ba}\,\ddot{S}$.

Sénarmont obtained microscopic crystals of this mineral, by enclosing newly precipitated sulphate of baryta, in a strong glass tube with a solution of bi-carbonate of soda, and exposing to a heat of 250° for 60 hours *).

It was obtained in the present experiments, by fusing together 12 grams of neutral sulphate of potash, with 52 grams of anhydrous chloride of barium. The mixture was placed in a thin porcelain crucible, and this enclosed in a Hessian crucible, which was well luted.

The time, from the commencement of fusion

---

*) Annales de Chimie et de Physique [3] XXXII, 128.

till the materials became solid, could hardly have been more than an hour.

Upon treating the cooled mass with water, an abundance of crystalline sand was left behind. Much of it could be distinguished by the naked eye, as having the form and habit of Heavy Spar. Some of the crystals were two millimeters in length and one in thickness. In such cases however, the faces were not very smooth.

The crystals were generally rhombic prisms, elongated in the direction of the vertical axis. They were terminated above by two planes forming an edge over the longer diagonal. In some instances a plane truncated the acute lateral edge of the prism.

A measurement of the angle M : M of rhombic prism gave the valne 101° 43′.

The corresponding angle of the natural mineral is 101° 42′ — Dana.

The Specific Gravity obtained was 4,379.

That of the natural mineral, according to G. Rose, is 4,48.

An analysis, by fusion with carbonate of soda, gave the following result.

Ba.	65,57
S.	34,32
	99,89.

The theoretical composition is,

Ba.	65,63
S.	34,37
	100,00.

2. CELESTINE.

Str S.

This was obtained by fusing together sulphate of potash with an excess of chloride of strontium. On breaking open the cooled mass, many transparent crystals could be seen imbedded in it.

They were separated, as before, by dissolving the excess of chloride in water. Some prismatic crystals among them, were two or three millimeters long, but possessed very uneven faces. In others, whose form could still be seen by the naked eye, some of the planes were sufficiently

brilliant for measurement. They were usually more one less elongated in the direction of the shorter diagonal, giving rise to a horizontal prism, terminated by the planes of a vertical one. The angle between these vertical planes was found to be 104° 11′.

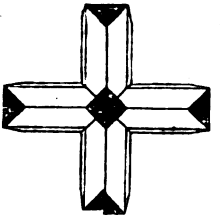
The angle M : M of rhombic prism in the natural crystals is given at from 104° to 104°, 30′.

The finer portions of the residue exhibited, under the microscope, the most interesting crystallizations. Every particle was a perfect, transparent, and brilliant crystal, having the prismatic structure, with roof like terminations, so common in the natural mineral.

Many fine compound crystals could be distinguished. They consisted most frequently of two individuals, crossing at angles of about 41, and 139° degrees. Some were made up of three individuals, forming a star with six rays.

But the most interesting form, was one which had the appearance of a rectangular cross with equal arms. A magnifying power of 40 showed

that each of the arms was a twin crystal, consisting of two simple ones, so combined that each appeared to rest upon one of its prismatic faces, but in a reversed position with regard to the other.



The accompanying figure will show the appearance of the crystal under the microscope. A very sharply defined dark line, along the center of each arm, indicated the plane of combination of each pair. The presence of the terminating planes of the prisms caused a reëntering angle on the upper side at the end of each arm; and their partial development occasioned a square hopper shaped depression at the common center. The compound structure was also neatly betrayed by a slight projection of one of the crystals, in one arm, beyond its fellow.

No measurements could be obtained sufficiently exact to determine the several planes present.

The Specific Gravity was found to be 3,927. That of the natural Celestine is 3,92 — 3,963.

An analysis, by fusing with carbonate of soda, gave the composition,

Ṡr.	57,148
S̈.	42,827
	99,975.

The theoretical composition is,

Ṡr.	56,36
S̈.	43,64
	100,00.

The artificial mineral may have contained some sulphate of baryta, as the chloride employed was prepared from the natural Celestine, without purification.

3. ANHYDRITE.

Ċa S̈.

Fifteen or twenty grams of neutral sulphate of potash were fused with four or five times as

much chloride of calcium. As in the other experiments, the furnace was tightly closed, so soon as the crucible had reached a full red heat. The surface of the cake, after cooling, appeared covered with a film of crystalline plates resembling the first network of ice upon freezing water. Underneath this crust, were cavities of considerable size. They were occupied by groups of transparent rectangular crystals, several millimeters in length and one or two in breadth, but scarcely thicker than letter paper. On breaking open the mass, it was found to be penetrated in all directions by such crystalline plates. Some of them were a centimeter long and half as wide, but still exceedingly thin. By dissolving out the chloride of calcium, the crystals were obtained sometimes still adhering and forming a cellular mass, though easily falling apart when touched. They possessed the same pearly lustre and perfect rectangular cleavage as the natural Anhydrite. Indeed, they were so well characterized as to be at once recognized by the eye.

The Specific Gravity was found to be 2,969. According to Dana that of the natural mineral is 2,899 — 2,957. An analysis of 1,2914 grams, made by fusing with carbonate of soda, gave the result,

$\dot{Ca}$.	0,5351	= 41,44
$\ddot{\ddot{S}}$.	0,7555	= 58,50
		99,94.

Theoretical composition,

$\dot{Ca}$.	41,25
$\ddot{\ddot{S}}$.	58,75
	100,00.

The same mineral was obtained in an unsuccessful trial for Boracite, in which borate of soda was fused with chloride of calcium and sulphate of magnesia. In this case the crystals, though having the same general appearance as before, were much thicker and sometimes modified upon the edges.

4. APATITE.

Daubrée obtained apatite, in microscopic crystals by passing chloride of phosphorus over caustic lime at a red heat *).

Several trials were made for it in the present course.

In the first, phosphate of soda, deprived of its water of crystallization, was fused with an excess of a mixture of chloride of calcium and finely powdered fluor spar.

The resulting mass was full of slender, transparent, hexagonal prisms, sometimes a millimeter in length. They were often terminated by a six sided pyramid as represented in the accompanying figure. Approximative measurements, under the microscope goniometer, gave the angle between two opposite pyramidal faces over the summit, 68°,15′. This corresponds nearly, with the

*) Comptes Rendus. T. XXXII, 615.

situation of one of the pyramids which often modify the natural Apatite.

The crystals were insoluble in acetic acid: but, as they could not be separated from the excess of fluor spar, no analysis could be made.

Another trial was made, in which the phosphate of soda was fused with fluor spar alone. The mass contained numerous hollows, crossed by slender six sided needles, three or four millimeters in length.

Finally, a trial was made, in which the fluor spar was wholly omitted. 10 grams of phosphate of soda were fused with 50 grams of chloride of calcium.

Upon treating the product with water, a crystalline powder was obtained, which consisted chiefly of hexagonal prisms, in some instances two or three millimeters long, but usually much shorter. The longer prisms were terminated at one end, the shorter generally at both, by a low pyramid. Many of the smaller crystals were also

short six sided prisms terminated by a single plane (OP). The crystals were too slender for convenient measurement. The angle between the side of the prism and a pyramidal face, was found to be 129°,7′. This differs by more than a degree from the fundamental angle of Apatite.

The Specific Gravity was 3,054. That of Apatite is given at 3, — 3,285.

An analysis of the crystalline powder was made by dissolving in nitric acid, throwing down the chlorine by nitrate of silver, the lime with sulphuric acid, and the phosphoric acid by sulphate of magnesia. It gave,

Cl.	13,02
Ca.	7,36
$\dot{Ca}^3\ddot{\ddot{P}}$.	79,10
	99,48.

This would require the formula,

$$3\dot{Ca}^3\ddot{\ddot{P}} + 2Ca\,Cl.$$

As the residue did not consist entirely of distinct crystals, it is possible that some other compound of chlorine was present.

5. PYROMORPHITE.

$$3\dot{P}b^3\ddot{P} + PbCl.$$

Ten grams of tribasic phosphate of soda were fused with 70 grams of chloride of lead, in a deep porcelain crucible. It was enclosed within a well luted Hessian crucible. When the furnace had been suffered to cool as slowly as possible, down to a temperature still above the fusing point of chloride of lead, the crucible was removed, and the still fluid contents poured out. The interior was found to be lined in the manner of a geode with light yellow, transparent, and very brilliant hexagonal prisms. Their length was from three to five millimeters and their diameter that of a stout sewing needle. They were uniformly terminated by a six sided pyramid, of which two adjacent faces were usually so much enlarged as to give the crystals the one sided appearance common to quartz crystals from certain localities.

The angle between the prismatic and pyramidal faces was found to be 130°, 23′.

The corresponding angle of the pyramid which usually occurs in nature is given at 130°,22′.

No traces of the plane 0P. which usually terminates the naturals crystals, could be seen in the artificial.

A crystal, fused before the blowpipe, assumed on cooling a polyhedral form, like the Pyromorphite.

The Specific Gravity was 7,008. That of the natural mineral is, according to Dana, 6,678 — 7,048.

Some of the crystals were hollow along the center, or contained a core of chloride of lead. This was removed as far as possible, before analysis, by pulverizing and boiling with water. Still the result showed a slight excess of this constituent. The analysis was made by dissolving in caustic potassa, precipitating the lead by hydrosulphuret of ammonium, the chlorine with nitrate

of silver, and the phosphoric acid by sulphate of magnesia. It gave,

$\dot{Pb}^3\ddot{\dot{P}}$.	88,23
Pb Cl.	11,89
	100,12

The theoretical constitution is,

$3\dot{Pb}^5\ddot{\dot{P}}$.	89,7
Pb Cl.	10,3
	100,0.

6. WOLFRAM.

$$\left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dot{Mn}\end{matrix}\right\} + \ddot{\dot{W}}$$

Finely powdered natural Wolfram may be recrystallized by fusing with a considerable quantity of chloride of sodium.

The heat applied was such as to evaporate most of the chloride. The mineral formed a dark stratum in the bottom of the crucible. It consisted of brilliant grains and bladed crystals sometimes one or two millimeters long.

None were obtained sufficiently distinct for measurement.

An analysis, by fusing with carbonate of soda, gave,

$\ddot{W}$.	74,78
$\dot{F}e$.	9,60
Mn.	13,79
Residue on dis. oxyds	1,91
	99,78.

The Wolfram employed, that from Zinnwald, contains,

$\ddot{W}$.	75,7
$\dot{F}e$.	9,6
Mn.	14,7
	100,0.

7. TUNGSTEN.

$\dot{C}a\,\ddot{W}$.

A notice of this artificial mineral, and of the process for obtaining it, has been already pub-

lished in the Ann. der Chemie und Pharm. Vol. 81, 143.

The neutral tungstate of soda was fused with an excess of pure chloride of calcium, in a Hessian crucible.

The furnace was heated strongly for some half an hour and allowed to cool gradually as before.

A white, glittering, and very heavy sand was left behind on treating the mass with water.

The form of many of the particles could be made out with a simple lens. It was that of an unmodified square octahedron.

The angle over a basal edge of one of the crystals was found to be 130°,20′. The corresponding angle of the natural mineral is given by Hauy 130°,20′, by Levy, 129°,2′.

A magnifying power of 45 showed that the entire residue consisted of distinct and generally very perfect individuals. They were perfectly transparent and when viewed by sunlight scarcely less brilliant than diamonds.

Some of them presented modifications similar to those occurring in the natural Tungsten, but the faces were too small for measurement.

In the course of the several experiments which were made on the crystallization of Tungsten, some curious differences of result were observed. In one case, where the heat applied was rather low, and the cooling somwhat rapid, the Tungsten appeared in the form of needles, some of them 5 millimeters long.

They showed no signs of prismatic faces, but consisted of octahedrons aggregated in the direction of the principal axis. Forty-four repetitions of the octahedron were counted in one of these needles. The terminal crystal was often larger than the rest and sometimes incomplete, consisting of two intersecting plates, which coincided severally with the horizontal axes, and in common, with the vertical.

The place of the primary faces and of the basal edges was consequently occupied by longitudinal grooves, the interior walls of which were

deeply striated in the direction of the primary planes. These grooves were often continuous throughout the entire length of the needle, thus giving it, with its rows of solid angles, much the appearance of an ear of corn. In all the experiments however, more or less Tungsten was obtained in the form of single octahedrons.

The Specific Gravity of the crystal powder first described was found to be 6,0759.

That of the natural mineral is given at 5,9 — 6,2.

An analysis was made by fusing with carbonate of soda. This method was adopted because it was found that nitric acid, though it caused the separation of yellow tungstic acid, yet even by long digestion effected only a partial decomposition. 0,7275 grams afforded,

	Ca. 0,1425 gr.	= 19,58
Loss assumed as	$\bar{W}$. 0,5850	= 80,42
		100,00.

The theoretical composition is,

$\dot{Ca}$.	19,45
$\ddot{W}$.	80,55
	100,00.

8. SCHEELETINE.

$\dot{Pb}\ddot{W}$.

Ten grams of tungstate of soda were fused with 47 grams of chloride of lead, in an enclosed porcelain crucible. The mass after cooling presented a dark green color. It contained numerous cavities, partly lined with transparent, colorless, and very brilliant crystals. They were easily recognized by the eye as square octahedrons. The residue, obtained by long continued boiling in water, consisted entirely of such octahedrons, of which far the greater part however possessed the same green color as the mass. The coloring matter, evidently decomposed tungstic acid, was unequally diffused and rendered the crystals nearly opake.

A measurement of one of the transparent crystals gave the angle of the octahedron, over a terminal edge, 99°,46′. The angle of the natural mineral is, according to Dana, 99°,44′.

With the small magnifier used in reading the circle, planes of a much lower pyramid could be seen upon the summit of the octahedron. In other of the crystals equally perfect, this modification could not be detected even with a power of 170.

The Specific Gravity, according to two determinations, was

1rst, 8,232
2nd, 8,238

This will be seen to be somewhat higher than that of the natural mineral, which is given by Dana, at 7,904 — 8,13.

From the evident impurity of the crystals no very accurate analysis was expected. One was attempted by dissolving in caustic potassa. The coloring matter remained mostly undissolved, and was subtracted from the quantity applied. The

lead was thrown down by hydrosulphuret of ammonium, and coverted into sulphate before weighing. Only the base was determined in the analysis.

The result was,

Ṗb.	46,65
W̄.	53,35
	100,00.

Theoretical composition,

Ṗb.	48,46
W̄.	51,54
	100,00.

9. WULFENITE.

Ṗb M̄o.

Hausmann has described this mineral as occurring in the walls of a furnace at Bleiberg in Carinthia *).

It may be easily produced in the laboratory.

*) Ann. Chem. u. Pharm. 81. 224.

Four grams of neutral molybdate of soda were fused with 24 gr. of chloride of lead in a small porcelain crucible enclosed as before. On removing the crucible, numerous crystals could be seen imbedded in the surface of the mass. They appeared like hexagonal plates with unequal angles.

Some of them were more than two millimeters in diameter. They were of a fine pale yellow color and nearly transparent. By dissolving the excess of chloride of lead, an abundance of such crystals was found scattered through the mass. They proved to be square octahedrons, which were often rendered tabular by the enlargement of two parallel faces. No secondary planes were observed upon any of the crystals.

A measurement of a crystal gave the angle over a terminal edge, 99°,43′. The corresponding angle af the native mineral is 99°,40′, Dana.

The Specific Gravity was 6,811. Of the natural mineral 6,3 — 6,9.

The analysis was made by dissolving the pulverized mineral in caustic potassa and adding an excess of hydrosulphuret of ammonium.

The filtered sulphuret of lead was changed into sulphate before weighing.

The result was,

	Ṗb.	60,59
Loss reckoned as	M̈o.	39,41
		100,00.

Theoretical composition,

Ṗb.	60,81
M̈o.	39,19
	100,00.

10. CROCOISITE.

Ṗb C̈r.

The first attempts to crystallize the chromate of lead were unsuccessful, owing to the too high temperature employed. The chromic acid was mostly reduced to oxyd.

In one experiment, in which the luted Hessian

crucible containing the mixture, (neutral chromate of potassa and chloride of lead), was inserted in another, to protect it from the flames, the bottom of the inner crucible was found to be covered externally with a crop of brilliant prismatic crystals of a deep ruby red color, much too deep for the neutral chromate of lead. They appeared to be regular hexagonal prisms, at least the angles approached very nearly to that form. A measurement over a lateral edge gave the value 119°,54'.

Before the blowpipe, the reaction of chrome, and a globule of lead, were easily obtained. Nitric acid changed the color of the crystals instantly to yellow, but dissolved them slowly. From this it would appear to be a basic salt; but the quantity obtained was too small for analysis.

In order to secure a gradual cooling without subjecting the materials to a too high temperature, the furnace was first heated strongly a considerable time and allowed to cool down to a low red heat. A crucible containing the mixture

was then introduced, and the furnace tightly closed. The resulting mass was colored green in the lower parts by chromic oxyd, but above was of of a light red. It was filled throughout with transparent crystals having the same delicate tint as the natural chromate of lead. These remained perfectly unaffected by the long boiling requisite to dissolve the excess of chloride of lead.

The Specific Gravity was 6,118. That of the natural mineral is given at 5,9 — 6,1.

The streak was fine orange yellow.

An analysis, by digesting in hydrochloric acid and alcohol, gave the composition.

Pb.	67,239
Cr.	32,763
	100,002.

Theoretical composition,

Pb.	68,15
Cr.	31,85
	100,00.

11. ANGLESITE.

$\dot{Pb}\,\bar{S}$.

An attempt was made to crystallize this mineral, by fusing neutral sulphate of potash with an excess of chloride of lead. The product yielded a white, heavy powder upon boiling. It could be seen, with a low magnifying power, to consist of distinct crystals which had the tabular form, and, apparently, many of the modifications of sulphate of lead.

It also gave the reactions of that mineral before the blowpipe.

The result of this experiment being somewhat unsatisfactory on account af the smallness of the crystals, a more successful trial was made in the wet way.

A solution of sulphate of potassa was prepared, forming a stratum an inch deep in a tall beaker glass. Several inches of pure water were carefully filtered upon this stratum so as to leave it undisturbed. A few grams of chloride of lead

were fused to a cake and suspended by a platinum wire, just within the surface of the fluid. It was then set aside for some weeks. At first, a white cloud was formed when the stream of dissolved chloride reached the solution of sulphate below. But as the latter became diffused through the fluid, the cake of chloride, and even the platinum wire, became covered with a growth of tabular crystals. Some of them attained a length of from one to two millimeters in the course of three weeks. The sides of the glass were also covered with brilliant crystals, but only above the zone first occupied by the solution of sulphate. A considerable portion of the chloride remained undissolved even after several weeks time had elapsed. It would undoubtedly be practicable to obtain crystals of any desirable size by this process.

The form of the crystals was that of an elongated table terminated by faces of the primary octahedron. The angle OP : P was 115°,32′, agreeing with that of the natural mineral.

Before the blowpipe, the crystals decrepitated strongly and gave with soda the reaction of sulphuric acid, and a globule of lead. No further examination was made of them.

10.

ANALYSEN

der

auf der Carlshütte geschmolzenen Eisensteine, des daraus gewonnenen Eisens und der Schlacken.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

ALEXANDER MÜLLER

aus Wülfel bei Hannover.

Göttingen,

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. A. Huth.

1852.

Erst seitdem man angefangen hat, die Zusammensetzung der Erze, aus denen das Eisen gewonnen wird, die Bestandtheile der daraus erhaltenen Eisensorten, die Natur der Schlacken, die dabei entstehen, und der Zuschläge, die zur Bildung der letztern erforderlich sind, näher auszumitteln und quantitativ zu bestimmen, ist der Process der Eisengewinnung, dieses wichtigsten aller metallurgischen Processe, nicht mehr ein auf roher Empirie beruhendes Gewerbe, sondern er ist eine auf wissenschaftlicher Basis stehende Kunst geworden, von deren Ausführungsweisen und Producten man sich genaue theoretische Rechenschaft geben kann und deren Resultate man dadurch vollkommen in der Gewalt hat. Für jeden praktischen Hüttenmann ist daher die Kenntniss der chemischen Zusammensetzung seiner Erze und des daraus producirten Eisens von der grössten Wichtigkeit. Er erlangt dadurch Einsicht in den Gang des von ihm angewandten Verfahrens, er lernt die Ursachen fehlerhafter Resultate kennen und wird durch solche theoretische Kenntnisse in den Stand gesetzt, sein praktisches Verfahren zu modificiren und zu verbessern, ohne wie sonst in die Nothwendigkeit versetzt su sein, die Verbesserung

seiner Processe von oft kostspieligem, rein empirischem Probiren abhängig zu machen. Diese Gründe haben zu der folgenden, im Laboratorium zu Göttingen ausgeführten, Arbeit Veranlassung gegeben, deren Gegenstand die chemische Untersuchung der auf der Carlshütte zur Eisenproduction angewendeten Erze und der dabei erhaltenen Producte ausmacht.

Die ehemalig herzoglich braunschweigische Carlshütte liegt in dem sog. Leinedistricte, dem Theile des Herzogthums, welcher ungefähr in der Breite einer Meile zwischen den hannoverschen Städten Alfeld und Einbeck das hannoversche Gebiet durchschneidet, zunächst bei dem braunschweigischen Dorfe Delligsen, etwa eine Meile von Alfeld und ein und eine halbe Meile von Einbeck entfernt, unweit der Landstrasse und der jetzt im Bau begriffenen hannoverschen Südbahn, welche von Hannover nach Göttingen führen, in einem Thale, welches von den Ausläufern des Hilses, eines schön bewachsenen Flötzgebirges, gebildet wird[1]).

Dadurch, dass die sie versorgenden Gruben in unmittelbarer Nähe liegen, dass das die Werke treibende Wasser stets reichlich von einem sich in die Leine ergiessenden Waldbache, der Wispe, welcher am Hilse entspringt, geliefert wird, dass nach den verschiedensten Seiten hin durch gute Fahrstrassen ihr Absatz befördert wird, ist sie so sehr begünstigt, dass ihr Betrieb, welcher musterhaft genannt zu werden verdient, kaum im Stande ist, den an sie ergehenden Ansprüchen zu genügen, und so noch in neuester Zeit die Anlage eines zweiten Cupolofens erforderlich wurde.

---

[1]) J. F. L. Hausmann, Norddeutsche Beiträge zur Berg- und Hüttenkunde. III. Stück Braunschweig 1807. Seite 51. J. G. Stünkel, Beschreibung der Eisenbergwerke und Eisenhütten am Harz.

Nach einem mir bei meiner dortigen Anwesenheit durch den dortigen Berg- und Hütteningenieur Herrn Hartmann zur Ansicht gütigst mitgetheilten Actenstücke ist der Befehl zur Anlage dieser Hütte von dem damaligen Herzoge August Wilhelm am 13. Oct. 1730 erlassen und stützt sich dieser Beschluss auf die eben angeführten, die Lage der Hütte so sehr begünstigenden, Umstände. Nach mündlichen Ueberlieferungen ist der Hohofen im Jahre 1735 zuerst angeblasen.

Im Jahre 1807 bestand die Hütte aus einem Hohofen, dem dazu gehörigen Eisenstein- und Schlacken-Pochwerke, zwei Frischfeuern und einem Zainhammer; ein früher im Betriebe gewesener Bleuofen war damals schon eingegangen [1]). Im Jahre 1832 wurde es nothwendig, den damals bedeutenden Vorrath an Roheisen durch den Betrieb eines Cupolofens zu vermindern [2]). Jetzt wird die Hütte aus dem Hohofen, dem Pochwerke, einem Röstofen, zwei Cupolöfen und einem Frischfeuer gebildet. Zunächst der Chaussee liegen das Frischfeuer und der neuerdings angelegte Cupolofen, während etwa einen Büchsenschuss oberhalb der Hohofen, die übrigen Werke und die Officiantenwohnungen liegen und das erste Gefälle des Wassers benutzen. — Wie bereits erwähnt, war die Hütte ehemals Braunschweigisches Eigenthum; seit 1846 ist sie durch Kauf in den Besitz des sowohl durch seine praktische Tüchtigkeit, als auch namentlich durch seine wissenschaftlichen

---

1) Siehe das oben angeführte Werk von J. F. L. Hausmann.

2) Reinking. Vergleichende Resultate bei dem Betriebe des Cupolofens und der Frischfeuer mit atmosphärischer und erhitzter Gebläseluft auf Herzogl. Braunschweigischer Carlshütte, in den Studien des Göttingischen Vereines bergmännischer Freunde. IV. Band. Göttingen 1841.

Leistungen[1]) ausgezeichneten, leider in diesem Jahre verstorbenen Bergrath Koch übergegangen, der ihr durch rationellen Betrieb und Zuziehung eines tüchtigen Ingenieurs, so wie eines Künstlers zur Modellirung der Verzierungen an Oefen u. s. w. die günstigen Erfolge verschaffte, deren sie sich jetzt erfreut.

Die die Hütte versorgenden, zum grössten Theile ganz nahe liegenden Gruben, sind folgende:

1) das Fuhregger Flötz;
2) das Wenzer Flötz;
3) das Elligserbrinker Flötz;
4) das Eisensteinslager der Grube Eschwege.

---

[1]) Ich kann nicht umhin bei dieser Gelegenheit auf folgende, der von dem Bergrath Koch verfassten Schriften aufmerksam zu machen:

Versuche und Beobachtungen über die Geschwindigkeit und Quantität verdichteter atmosphärischer Luft, welche aus Oeffnungen von verschiedener Construction und durch Röhren ausströmt, im 1ten Bande der Studien des Göttingenschen Vereins bergmännischer Freunde.

Versuche und Beobachtungen über die Bewegung verdichteter atmosphärischer Luft in langen Röhrenleitungen; und Bemerkungen über Berechnung der Windquantitäten bei Gebläsen, im 3ten Bande der Studien;

sodann Beiträge zur Kenntniss krystallinischer Hüttenproducte. 1822.

Neuerdings hat er in drei Brochüren die Beobachtungen und Erfahrungen niedergelegt, welche er auf einer Reise nach den Ufern des Lake superior und nach der Isle royal im Sommer 1850 zu sammeln Gelegenheit hatte. Die letzte und bedeutendste dieser drei ist auch unter dem Titel: die Mineral-Regionen der obern Halbinsel Michigan's (N. A.) am Lake Superior und die Isle royal im 6ten Bande der Studien erschienen, woselbst auch auf Seite 244 die nähern Lebensverhältnisse des Verewigten von dem Herausgeber der Studien Hrn. Geh. Hofrath Hausmann, durch eine Nachschrift mitgetheilt werden.

Der der Beschickung zugesetzte Kalk ist quaternärer Bildung und findet sich bei dem Orte Kaierde; er enthält nach einer Analyse von Ferd. Koch:

Kieselerde	2,54
Thonerde	9,18
kohlensauren Kalk	80,20
kohlensaure Talkerde	6,77
	98,69

1) Das Fuhregger Flötz.

Die Fuhregge, ein Seitenzweig des Hilses, beginnt bei dem Dorfe Delligsen und zieht sich der Strasse, welche nach der Spiegelhütte Grünenplan führt, entlang. Sie enthält im Sandstein der Kreideformation zwei übereinanderliegende Flötze von einem thonigen Gelbeisenstein [1]).

Nach einer Analyse, welche, um sie der dortigen Beschickung zu Grunde legen zu können, vom Dr. Biewend in Hamburg mit dem Eisenstein, wie er zur Anwendung kommt, also geröstet, gemacht worden ist, enthält derselbe:

Kieselerde	33,25
Thonerde	3,25
Kalkerde	2,53
Talkerde	1,22
Eisenoxyd	54,35
Manganoxydoxydul	0,50
Kohlensäure, Wasser, Verlust	4,90
	100,00

In geognostischer Beziehung ist hier noch das Vorkommen von Kernen von thonigem Sphärosiderit, umgeben von Massen des thonigen Gelbeisensteins, zu erwähnen, wodurch die allgemeine Annahme, dass letzterer als secun-

[1]) J. F. L. Hausmann, Handbuch der Mineralogie. 2te Ausg. 2r Theil. Seite 380. Anmerkung 3; auch dessen oben angeführtes Werk.

däres Product aus der Zersetzung des ersteren hervorgeht, ihre Bestätigung findet. Diese Kerne werden ebenfalls der Beschickung zugesetzt, und enthalten nach einer Analyse des Professors Dr. Varrentrapp:

Kieselerde	18,00
Thonerde	2,02
Kohlensauren Kalk	2,84
Kohlensaures Eisenoxydul	76,75
Wasser	0,92
	100,53

2) Das Wenzer Flötz.

Es bildet dies ein bei dem Dorfe Wenzen, südlich von Delligsen, liegendes Lager von mergeligem Gelbeisenstein im Lias.

Die Analyse des Dr. Biewend ergiebt:

Kieselerde	35,55
Thonerde	14,65
Kalkerde	7,19
Talkerde	1,84
Eisenoxyd	27,85
Manganoxydoxydul	0,40
Kohlensäure, Wasser, Verlust	12,52
	100,00

3) Das Elligserbrinker Flötz.

Es liegt etwa 1/4 Stunde westwärts von der Carlshütte; der thonige Brauneisenstein ist von einem, an Petrefacten reichen, Letten eingeschlossen, hat indessen eine geringe Mächtigkeit. [1])

---

[1]) J. F. L. Hausmann, Handbuch der Mineralogie. 2te Aufl. 2r Theil. Seite 869 Anmerkung 2.

Die Analyse des Dr. Biewend, welche ebenfalls mit dem zur Beschickung vorbereiteten Eisenstein vorgenommen wurde, ergab:

Kieselerde	15,20
Thonerde	4,85
Kalkerde	8,04
Talkerde	0,44
Eisenoxyd	61,25
Manganoxydoxydul	0,90
Schwefel	0,43
Kohlensäure, Wasser, Verlust	8,89
	100,00

Eine Analyse, welche Professor Rammelsberg davon geliefert hat, ergiebt folgende Zusammensetzung [1]).

Kieselerde	4,581
Tonerde	2,634
Kalkerde	0,916
Eisenoxyd	80,756
Wasser	12,714
	101,601

Die anscheinend grossen Differenzen in den beiden Analysen rühren offenbar davon her, dass erstere Analyse, wie ich schon anführte, mit dem gerösteten, nicht weiter ausgewählten Materiale, letztere wohl mit ausgesuchten reinen Stücken des Minerals vorgenommen worden ist.

4) Der Eschweger Eisenstein.

Derselbe ist ein kleinkörniges Bohnerz, dessen einzelne Körner etwa von der Grösse des gewöhnlichen Schiess-

---

[1]) Rammelsberg, Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie. I. Band. Seite 124.

pulvers bis zu der einer Linse vorkommen, und im Thonlager des Hilsconglomerates bei dem braunschweigischen Orte Oelber sich finden.

Die Analyse des Dr. Biewend ergiebt:

Kieselerde	17,50
Thonerde	8,90
Kalkerde	2,25
Talkerde	0,68
Eisenoxyd	54,84
Manganoxydoxydul	0,25
Kohlensäure, Wasser, Verlust	15,58
	100,00

Dieser Eisenstein ist auch von mir analysirt worden. Die dazu verwendete Probe war gewaschen worden; sie wurde sodann von den begleitenden gröberen Thonmassen abgesiebt, und aus dem Abgesiebten möglichst reine Bohnen des Erzes ausgesucht. Zu den Wasserbestimmungen wurde derselbe fein gepulvert, dann bei 100° getrocknet, bis das Gewicht desselben constant blieb.

1) 2,9305 grm. des getrockneten Eisensteins ergaben nach dem Glühen ein Gewicht von 2,6275 grm.; da dasselbe nach wiederholtem Glühen constant gefunden wurde, so beträgt der Wasserverlust 0,303 grm., oder auf Procente berechnet 10,339 %.
2) 2,123 grm. des Eisensteins verloren durch Glühen 0,225 grm. an Gewicht; bei fernerem Glühen änderte sich das Gewicht nicht, so dass hieraus ein procentischer Wassergehalt von 10,598 % erfolgt.
3) 2,590 grm. des getrockneten Eisensteins ergaben nach wiederholtem Glühen einen Gewichtsverlust von 0,273grm., der den Wassergehalt zu 10,54 % ergiebt.

Diese Portion wurde nun zugleich zu der Analyse des Eisensteins benutzt, wobei ich folgenden Weg ein-

schlug, um den Phosphorsäuregehalt des Eisens zu ermitteln.

Der Eisenstein wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne abgedunstet, sodann mit etwas Chlorwasserstoffsäure angefeuchtet und mit Wasser übergossen; die Kieselerde wurde abfiltrirt und ergab nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen an Gewicht 0,207 grm.

Die Lösung wurde zur Reduction des Eisenoxydes und der Arseniksäure mit schwefligsaurem Natron versetzt und gekocht, sodann durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas letztere als Schwefelarsen ausgefällt, welches auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum gesammelt wurde und nach dem Trocknen 0,0035 grm. wog.

Die vom Schwefelarsen abfiltrirte Lösung wurde bis zum Entweichen alles Schwefelwasserstoffs gekocht, sodann mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit überschüssigem Natronhydrat gekocht; der dadurch entstehende Niederschlag, welcher aus Eisenoxydoxydul, kohlensaurem Manganoxydul, phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk- und Talkerde besteht, wurde nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch einen Zusatz von etwas Salpetersäure das Eisen höher oxydirt, und sodann die Lösung, nach dem Neutralisiren durch kohlensaures Natron, mit essigsaurem Natron gekocht, wodurch sich die Phosphorsäure an das Eisenoxyd gebunden ausschied.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt, nach dem Auswaschen und Trocknen mit etwa dem vierfachen Gewicht von nach gleichen Aequivalenten zusammengemengten kohlensaurem Kali-Natron zusammengeschmolzen, und mit Wasser ausgezogen.

Nach dem Ansäuern durch Chlorwasserstoffsäure ent-

stand auf Zusatz von Ammoniak ein flockiger Niederschlag, der auf einem Filtrum gesammelt wurde und an Gewicht 0,0805 grm. betrug; derselbe ergab sich als phosphorsaure Thonerde, und entspricht, da noch überschüssige Phosphorsäure in der Lösung enthalten war, der Formel $\ddot{\ddot{A}}l_4\ \ddot{\ddot{P}}_3$ [1]). Die überschüssige Phosphorsäure wurde sodann als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt und wog 0,0205 grm.

Das nach dem Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali in Wasser Unlösliche wurde durch Chlorwasserstoffsäure gelöst, und das darin enthaltene Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt; das Gewicht desselben betrug nach dem Glühen = 1,757 grm.

Aus der Flüssigkeit, welche von dem durch essigsaures Natron erhaltenen Niederschlage abfiltrirt war, wurde die überschüssige Essigsäure durch Kochen ausgetrieben und sodann durch unterchlorigsaures Natron in der Kälte das Mangan als Mangansuperoxydhydrat gefällt, abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. Es betrug 0,021 grm.

In der Lösung wurde sodann der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt, dessen Gewicht sich nach dem Glühen und Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak zu 0,133 grm. herausstellte.

Aus der abfiltrirten Lösung wurde die Talkerde als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt; nach dem Glühen wog sie 0,063 grm.

In der Flüssigkeit, woraus durch Natronhydrat die im Vorstehenden getrennten Körper gefällt waren, kann nur noch Thonerde und der mit ihr verbundene Theil der Phosphorsäure enthalten sein. Zur Trennung dieser bei-

---

[1]) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie. 2ten Bandes. 2te Hälfte. Seite 349.

den Körper wurde die Lösung mit Chlorbarium versetzt und mit überschüssigem Natronhydrat gekocht, der Niederschlag abfiltrirt, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Baryterde durch Schwefelsäure ausgefällt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt; nach dem Glühen wog der Niederschlag 0,0085 grm.

In der vom Barytniederschlage gesonderten Flüssigkeit wurde die Thonerde nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und Neutralisiren mit Ammoniak durch Schwefelammonium gefällt; sie wog 0,183 grm.

Es berechnet sich hieraus folgende procentische Zusammensetzung:

0,207 $\ddot{S}i$	entsprechen	. . . . .		7,992 % Kieselerde
0,0035 AsS^3	„ 0,0032 $\ddot{A}s$	oder	.	0,123 % Arseniksäure
0,029 $\dot{M}g^2\ddot{P}$	„ 0,018 $\ddot{P}$			
0,0805 $\ddot{A}l^4\ddot{P}^3$	„ 0,041 $\ddot{P}$	=		2,277 % Phosphorsäure
1,757 $\ddot{F}e$	„			67,837 % Eisenoxyd
0,183 $\ddot{A}l$	„ 0,183 $\ddot{A}l$			
0,0805 $\ddot{A}l^4\ddot{P}^3$	„ 0,039 $\ddot{A}l$	=		$\ddot{A}l$ 8,571 % Thonerde
0,133 $Ca\,\ddot{C}$	„ 0,074 Ca	. . . . .		2,857 % Kalkerde
0,063 $\dot{M}g^2\ddot{P}$	„ 0,022 Mg	. . . . .		0,849 % Talkerde
0,021 $\dot{M}n\,\ddot{M}n$	„ 0,019 Mn	. . . . .		0,733 % Manganoxydul
0,273 $\dot{H}$	„			10,540 % Wasser
				101,799

Bei Vergleichung der so gewonnenen Resultate mit denen, wie sie die vorher angeführte Analyse des Dr. Biewend ergiebt, stellt sich wiederum eine bedeutende Abweichung, namentlich im Kieselerde-Gehalt heraus, die indessen von der verschiedenen Reinheit des zur Analyse angewendeten Materials herrührt, indem die erstere von

dem rohen ungewaschenen Eisensteine gemacht wurde, während letztere, wie ich schon anführte, mit ausgesuchten Stücken vorgenommen wurde.

Um den Gehalt des Eisensteins an Alkalien zu bestimmen, wurden 72 grm. desselben fein gepulvert, längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, das unlösliche abfiltrirt, und die Flüssigkeit mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak ausgefällt. Nach dem Abfiltriren des Gefällten wurde der zur Trockne gebrachte Rückstand durch Glühen vom Salmiak befreit, mit kohlensaurem Ammoniak mehrfach geglüht, und durch Wasser ausgezogen.

Die Lösung ergab nach dem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, Verdunsten zur Trockne, und schwachem Glühen an Gewicht = 0,3845 grm. entsprechend an Kali = 0,2017 grm., oder 0,28 %.

Zu einer Reduction des Eisensteins im Wasserstoffgasstrom wurden, 2,810 grm. in ganzen Stücken anhaltend im Wasserstoffgasstrom geglüht; nachdem die Wasserbildung aufgehört hatte, ergab sich das Gewicht zu 2,035 grm., folglich hatte ein Verlust von 0,775 grm. Statt; dieser wird gebildet aus 0,294 grm. entwichenem Wasser (da nämlich der Eisenstein nach den drei oben angegebenen Wasserbestimmungen 10,492 % Wasser enthält, so sind in 2,810 grm. Eisenstein 0,294grm. Wasser enthalten) und 0,481 grm. entwichenem Sauerstoff des reducirten Eisens; diese 0,481 entsprechen 1,605 Eisenoxyd, folglich beträgt der Procentgehalt = 57,117 %.

Zu einer Reduction des Eisensteins im Kohlentiegel wurden 10 grm. fein gepulverter Eisenstein mit 10 grm. calcinirtem Borax gemischt, und einer heftigen Glühhitze eine Stunde lang ausgesetzt; der erhaltene Regulus wog 4,88 grm. wonach der gewonnene Eisengehalt sich auf 48,8 % beläuft.

Das specifische Gewicht des Regulus betrug 7,088.

Nach auf der Hütte angestellten Tiegelproben hat der ungewaschene Stein einen Eisengehalt von 40—43%, der gewaschene von 50—53%; übrigens ist das Verhältniss des rohen zum gewaschenen Eisenstein etwa wie 100: 55.

Da das Vanadin, wie sich aus den Untersuchungen vieler Bohnerze von den verschiedensten Localitäten ergeben hat, häufig in denselben vorkommt, so lag es auch hier nahe, in diesem Bohnerz dasselbe aufzusuchen und wo möglich seine Quantität darin zu bestimmen.

Ehe ich jedoch zu der Beschreibung der, zu diesem Zwecke von mir gemachten Versuche übergehe, dürfte es wohl von Interesse sein, eine kurze Skizze von der Entdeckung und dem Vorkommen des Vanadins zu geben, zumal dieser Körper, obgleich er jetzt auch in andern Mineralien und Hüttenproducten aufgefunden ist, doch zuerst in einem schwedischen Stabeisen die Aufmerksamkeit auf sich lenkte und darin als ein neues Metall entdeckt wurde. Nachdem nämlich schon im Jahre 1801 Del Rio[1]) in einem Minerale aus Zimapan in Mexico ein neues Melall, welchem er den Namen Erythronium gab, aufgefunden zu haben glaubte, liess er, durch die Erklärung Collet Descotils[2]), dass dasselbe nur ein unreines Chrom sei, sich bewegen, dieser Ansicht sich anzuschliessen, bis Selfström im Jahre 1830 in einem schwedischen Stabeisen und den davon abfallenden Frischschlacken das Metall, dem er den Namen Vanadin gab, endeckte, worauf dann Wöhler[3]) nachwies, dass die in dem Mineral von Zima-

[1]) Gehlen, Journal für Chemie, Physik und Mineralogie. 2ter Band. 695.

[2]) Annales de Chemie et de physique, 53 Bd. Seite 260.

[3]) Poggendorf, Annalen der Physik und Chemie. Bd. 21 S. 41.

pan mit Bleioxyd verbundene Säure nicht Chromsäure, sondern Vanadinsäure sei. Nachdem auf diese Weise die Entdeckung dieses Metalls gemacht worden war, wurden die Verbindungen desselben von Berzelius genauer studirt, und nachdem durch denselben das Verhalten desselben festgestellt worden war, wurde es bald an mehren Punkten vorkommend aufgefunden, immer jedoch nur in sehr geringer Menge. So wurde es von Schrötter[1]) in der Hohofenschlacke von Vordernberg in Steyermark, etwa 0,3% betragend; durch Kersten[2]) in dem Kupferschiefer von Mansfeld, Sangerhausen und Riechelsdorf, der daraus erfolgten Schlacke und dem Garkupfer, von eben demselben[3]) in einem Eisenerze von Maxen bei Pirna und den daraus hervorgehenden Producten nachgewiesen. Wöhler[4]) zeigte, dass es im unreinen Uranpecherz häufig vorkomme, und Ficinus[5]) machte es wahrscheinlich, dass es dasselbe als vanadsaurer Kalk begleite. Bodemann[6]) gewann es zu etwa 0,2% aus dem Bohnerz von Steinlade bei Goslar; Lagerhielm[7]) zu etwa 0,1% aus dem Hydrophit vom Taberg. In neuester Zeit machte Fritzsche[8]) auf die schon in den Jahren 1839—1842 erschienenen Notizen von Schubin aufmerksam, nach welchen derselbe in einer Erzprobe

---

1) Poggendorf, Annalen der Physik und Chemie. Bd. 46. S. 311.

2) Poggendorf, Annalen. Bd. 51. Seite 539. Bd. 53. S. 385.

3) Poggendorf, Annalen. Bd. 53. Seite 629.

4) Poggendorf, Annalen. Bd. 54. Seite 600. — Wöhler, Liebig. Annalen der Pharmacie und Chemie. Bd. 41 Seite 345.

5) Journal für practische Chemie. Bd. 26. Seite 35.

6) Poggendorf, Annalen der Physik und Chemie. Bd. 55. S. 633.

7) Jahresbericht. Bd. 20. Seite 216.

8) Wöhler, Liebig und Kopp, Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd 78. Seite 338.

der Permschen Erze bis zu 4 % Vanadinsäure gefunden hat; in dem beim Schmelzen der Permschen Erze erhaltenen kupferigen Roheisen fand er 1,99 % Vanadinsäure, während in dem gleichzeitig erhaltenen Schwarzkupfer 1,21 Vanadinsäure enthalten war; in zwei verschieden zusammengesetzten Schlacken ergab sich ein Gehalt von 1,57 und 1,30 % Vanadinsäure und Fritzsche konnte durch Behandlung einer grössern Menge von Roheisen mehr als 70grm. reine Vanadinsäure darstellen. — Endlich untersuchte Müller [1]) neuerdings die Würtembergischen Bohnerze auf Vanadin und fand den Gehalt an Chromsäure nicht über 0,05 %, den an Vanadinsäure in annähernder Bestimmung nicht über 0,03 %. —

Nachdem ich so in kurzen Worten die Verhältnisse angegeben habe, unter denen das Vanadin auftritt, gehe ich zu den von mir gemachten Versuchen über, aus denen hervorgeht, dass es uns einestheils wohl noch nicht möglich sein dürfte, das Vanadin quantitativ zu bestimmen, und anderntheils es sehr schwer hält, zu seiner Darstellung dasselbe in seiner ganzen Menge von den begleitenden Körpern zu trennen.

Um eine Bestimmung des Vanadingehalts des Eisensteins zu versuchen, mischte ich 100 grm. des fein gepulverten Eisensteins mit 25 grm. Salpeter und setzte sie etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang einer ziemlich starken Rothglühhitze aus; die nach dem Erkalten gepulverte Masse wurde so lange mit Wasser, welches oft erneuert wurde, ausgekocht, bis einige Tropfen der abfiltrirten Lösung auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterliessen.

---

[1]) Ott. Linné Erdmann, Journal für practische Chemie. 57. Bd. Nro. 18. 124.

Die durch Eindampfen concentrirte Lösung wurde mit Salmiak gekocht, und der entstandene Niederschlag abfiltrirt; da indessen beim Auswaschen dieses Niederschlages sich die ablaufende Lösung stets von Neuem durch Säuren gelb färbte, so wurde, da dies die Vermuthung, dass in dem durch Salmiak gefällten Niederschlage auch Vanadinsäure mitgefällt sei, zu rechtfertigen schien, der Niederschlag anhaltend mit kochendem Wasser ausgewaschen. Letzteres Filtrat ergab durch Einleiten von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, der beim Trocknen eine auffallende Farbenveränderung vom Braunen ins Violette zeigte; da er nach dem Rösten beim Glühen schmolz, so wurde er mit Salpeter geschmolzen, worauf nach dem Auflösen in Wasser ein hineingestelltes Salmiak-Stückchen vanadinsaures Ammoniak ausfällte, was nach dem Glühen 0,051 grm. an Vanadinsäure hinterliess.

Durch die Flüssigkeit, welche von dem durch Salmiak entstandenen Niederschlage abfiltrirt war, wurde sodann nach dem Ansäuren durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelarsen ausgefällt, was bei dem Sublimiren eine Spur Kupfer zurückliess.

Nach Zusatz von Natronhydrat wurde durch die Flüssigkeit Chlorgas geleitet, und dann mit Ammoniak und Schwefelammonium gekocht; der hierbei sich abscheidende grüne Niederschlag wurde, da sich vermuthen liess, dass er Chromoxyd sei, nach dem Abfiltriren und Trocknen mit Salpeter zusammengeschmolzen, und das im Wasser Lösliche abfiltrirt: das Unlösliche ergab sich als phosphorsaure Thonerde. Salpetersaures Quecksilberoxydul brachte in der Lösung einen gelben Niederschlag hervor, der nach dem Abfiltriren und Trocknen beim Glühen zusammenschmolz und daher sich nicht wie Chromoxyd, sondern wie Vanadinsäure verhielt, er wurde deshalb von Neuem mit

Salpeter zusammengeschmolzen, und in der That fällte ein hineingestelltes Salmiak-Stückchen vanadinsaures Ammoniak aus, das nach dem Glühen 0,0355 grm. $\ddot{V}$ gab.

In der hiervon ablaufenden Flüssigkeit ergab sich durch Ammoniak nach Reduction mit schwefliger Säure eine Spur Chromoxyd. In der Flüssigkeit, welche von dem durch Schwefelammonium entstandenen Niederschlage abfiltrirt war, fiel auf Zusatz von Schwefelsäure noch Schwefelvanadin, was nach dem Rösten und Glühen 0,008 grm. $\ddot{V}$ gab.

Die verschiedenen Niederschläge an Vanadinsäure ergeben beim Summiren etwa $^1/_{10}$ Procent; natürlich kann diess unter den oben angeführten, die Genauigkeit hindernden Umständen, nur sehr annähernd sein.

Fasst man die Resultate dieser Analyse zusammen, so ergiebt sich daraus, dass das Verhalten der Vanadinsäure zu Reagentien durch die Anwesenheit von andern Körpern und namentlich von Thonerde oft ganz verändert wird, und es scheint, als ob sie, vielleicht als vanadinsaure Thonerde, durch verschiedene, die Vanadinsäure allein nicht fällende Reagentien, mit der Thonerde gefällt würde und sich von dieser schwer trennen liesse.

Da der in der oben angeführten Analyse befolgte Weg es nicht möglich machte, das Vanadin in einem Niederschlage zu concentriren und es von den übrigen Körpern leicht zu trennen, so wurde bei einer zweiten Portion des Eisensteins folgender Weg eingeschlagen.

Nach dem Glühen mit Salpeter und Auslaugen wurde die Flüssigkeit mit Salpetersäure zur Trockne abgedampft, mit Salpetersäure und Wasser das Lösliche aufgenommen und von der Kieselerde getrennt. Um sicher zu sein, dass alles Vanadin als Säure vorhanden sei, wurde

durch die Lösung nach Zusatz von kohlensaurem Kali Chlorgas geleitet, und sie dann mit Ammoniak, Salmiak und schwefelsaurer Talkerde versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, und da er wegen seiner grünlichen Farbe noch Chrom oder Vanadin zu enthalten schien, mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, zunächst durch Schwefelwasserstoff, das Arsen ausgefällt, und dann, um die Fällung des Vanadins zu verhindern, mit Weinsäure versetzt, und mit Amoniak von Neuem gefällt. Die von der entstandenen phosphorsauren Ammoniak-Talkerde abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne abgedampft; nach dem Verkohlen wurde der Rückstand mit Salpeter zusammengeschmolzen, mit Wasser ausgezogen, das Unlösliche abfiltrirt, die Lösung concentrirt, und mit schwefliger Säure gekocht, worauf durch Ammoniak das Vanadinoxyd gefällt wurde = 0,0465 grm. Die abgelaufene Flüssigkeit schied nach dem Kochen mit überschüssigem Schwefelammonium auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure noch Schwefelvanadin aus, dessen Gewicht nach dem Rösten und Glühen 0,006 grm. betrug.

Die Lösung, welche von dem durch schwefelsaure Talkerde entstandenen Niederschlage abfiltrirt war und eigentlich alles Vanadin hätte enthalten müssen, wurde concentrirt und mit schwefliger Säure zur Reduction der Vanadinsäure gekocht. Da sich indes weder auf Zusatz von Ammoniak, noch nach dem Kochen der Lösung mit Schwefelammonium und Zusatz von Chlorwasserstoffsäure irgend etwas ausschied, so wurde, während von Neuem concentrirt wurde, die Flüssigkeit mit Natronhydrat anhaltend gekocht, wodurch sich ein nach dem Glühen 0,054 grm. betragender, Niederschlag von Vanadinoxyd bildete. Die ablaufende Flüssigkeit zeigte sodann noch, nach dem Behandeln mit Schwefelammonium die charakteristisch rothe

Färbung von Vanadin, und Schwefelsäure schied noch einen sehr geringen Niederschlag aus, der nach dem Rösten und Glühen an der Luft 0,013 grm. betrug.

Auch aus dieser Analyse geht hervor, dass das Vanadin eine grosse Tendenz zeigt, wenn es mit anderen Körpern in Lösung sich befindet, mit diesen vereint durch es allein nicht fällende Reagentien niedergeschlagen zu werden; so enthielt der durch Ammoniak und schwefelsaure Talkerde entstandene Niederschlag fast die Hälfte des ganzen Vanadingehalts; ausserdem ergiebt sich daraus, dass weder Ammoniak noch Natronhydrat, im Stande sind, das Vanadinoxyd vollständig zu fällen, denn in beiden Fällen erfolgte durch Schwefelammonium noch die dunkelrothe charakteristische Färbung des Vanadins in der abfiltrirten Lösung, und Säuren schieden dann noch Schwefelvanadin aus. Es zeigte sich ferner der merkwürdige Umstand, dass das Vanadinoxyd durch Ammoniak nicht gefällt wurde und auch Säuren, nach dem Kochen mit Schwefelammonium, nichts ausschieden, während darauf Natronhydrat dasselbe fällte, und Schwefelammonium dann fähig war, die geringe Spur des durch Natronhydrat nicht gefällten Vanadins durch die Farbe anzuzeigen und Säuren dasselbe fällten, während in der ersten Analyse Schwefelammonium unmittelbar einen Niederschlag hervorbrachte, der sich nicht als Chromoxyd, sondern als Vanadin auswies. Man sieht, es wirken hier noch Umstände ein, deren Ursachen nicht abzusehen sind, und welche verhindern, dass man die Fällung des Vanadins ganz in seiner Gewalt hat. Ob die Gegenwart von Thonerde oder eines andern Körpers die Unauflöslichkeit des Schwefelvanadins in Schwefelammonium bedingt; ob die der Vanadinsäure entsprechende höhere Schwefelungsstufe des Vanadins ein anderes Lösungs-Verhältniss gegen Schwefelammonium

zeigt, als dessen niedere, kann ich bis jetzt nicht entscheiden, da mir zu geringe Quantitäten zu Gebote standen, um etwas Beweisendes unternehmen zu können.

Nach Einsicht der eben erwähnten Verhältnisse richtete ich, indem ich eine grössere Portion zur Darstellung von Vanadin in Angriff zu nehmen beschloss, mein Augenmerk hauptsächlich auf folgende Punkte; ob nemlich das gewöhnlich angewendete Verfahren, das Erz mit $^1/_4$ seines Gewichtes an Salpeter zu glühen, hinreiche, um alles Vanadin nachher durch Wasser ausziehbar zu machen; ob ferner das gewöhnlich angewendete Fällen durch Chlorbarium oder essigsaures Blei und nachheriges Zersetzen des Niederschlags durch Schwefelsäure, uns in den Stand setze, sodann alle Vanadinsäure in Lösung zu bekommen; ob endlich die Vanadinsäure in ihrer ganzen Menge durch Salmiak ausgefällt werde. Der hierbei eingeschlagene Weg war kurz folgender: 1800 grm. des Eisensteins wurden mit 450 grm. Salpeter 1 Stunde lang einer ziemlich starken Rothglühhitze ausgesetzt, sodann mit Wasser ausgelaugt, und dann die Lösung nach dem Concentriren durch Chlorbarium ausgefällt; die vom filtrirten Niederschlage ablaufende Flüssigkeit färbte sich auf Zusatz von Salpetersäure noch dunkelgelb, und bewies also, dass noch Vanadinsäure ungefällt in Auflösung sei, dieselbe wurde nach Austreibung der salpetrigen Säure durch Schwefelsäure, wodurch zugleich überschüssiger Baryt gefällt wurde, und nach Reduction durch schweflige Säure mit Ammoniak und Schwefelammonium gekocht, worauf zugefügte Schwefelsäure Schwefelvanadin abschied. —

Der Barytniederschlag wurde durch Schwefelsäure unter Zusatz von schwefliger Säure zersetzt, die Lösung abfiltrirt, wiederholt ausgewaschen, und derselben Behandlung von Neuem unterworfen: immer aber blieb der schwe-

felsaure Baryt schwach grünlich gefärbt, und Schwefelammonium zog nach Schwefelvanadin in geringer Menge aus.

Die Lösung wurde mit Ammoniak ausgefällt, und nach dem Filtriren mit kohlensaurem Kali gekocht, wobei durch hinzugesetzte schweflige Säure der Ueberschuss an kohlensaurem Kali vorsichtig zersetzt und darauf der Niederschlag abfiltrirt wurde.

Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag wurde mit Salpeter zusammen geschmolzen, nach dem Behandeln mit Wasser blieb der grösste Theil ungelöst, und in der Lösung ergab Salmiak nur wenig vanadinsaures Ammoniak. Der durch kohlensaures Kali entstandene Niederschlag schied mit Chlorgas nach Zusatz von Kalilösung behandelt, phosphorsaure Thonerde und Kieselerde ab; die gelbe Lösung ergab nach dem Hineinstellen von Salmiak sodann vanadinsaures Ammoniak; Schwefelammonium färbte das Filtrat noch dunkelroth und durch Säuren konnte noch Schwefelvanadin abgeschieden werden.

Dieselbe Portion des Eisensteins wurde, um zu prüfen, ob durch das erste Schmelzen mit Salpeter alles Vanadin ausgezogen sei, nochmals mit Salpeter und kohlensaurem Kali heftig geglüht, und mit Wasser ausgelaugt. Nach dem Concentriren wurde die Lösung mit essigsaurem Blei ausgefällt; der entstandene Niederschlag wurde durch Schwefelsäure unter Zusatz von schwefliger Säure zersetzt; die grüne Lösung nach dem Concentriren mit kohlensaurem Kali ausgefällt, nach dem Abfiltriren wiederum mit Kalilösung versetzt und Chlor hindurch geleitet, von sich ausscheidender phosphorsaurer Thonerde getrennt und aus der gelben Lösung durch Salmiak noch eine ziemlich beträchtliche Menge von vanadinsaurem Ammoniak ausgefällt.

Aus diesen Versuchen scheint mir hervorzugehen, dass zum Behufe der möglichst vollständigen Gewinnung

des Vanadins aus dem Eisenstein es erforderlich ist, denselben mit Salpeter und kohlensaurem Alkali zu schmelzen und einer ziemlich anhaltenden und starken Hitze auszusetzen; dass endlich die sicherste Ausfällung des Vanadins bewirkt wird, wenn man mit Schwefelammonium im Ueberschuss kocht und durch verdünnte Säuren ausfällt. — Ein gutes Mittel, um im Wasserauszuge nach dem Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Alkali die das Vanadin verunreinigenden Stoffe zum grössten Theil zu fällen, scheint mir das Einleiten von Chlorgas zu sein, wenigstens schied sich dadurch bei einer so behandelten Portion des Eisensteines eine grosse Menge eines rein weissgefärbten Niederschlages von phosphorsaurer Thonerde ab, während die abfiltrirte Flüssigkeit durch Salpetersäure tief dunkelroth gefärbt wurde, und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak durch Salmiak vanadinsaures Ammoniak ausgefällt wurde; hierbei zeigte sich der merkwürdige Umstand, dass sich in der davon abfiltrirten Lösung dunkel gefärbte krystallinische Körnchen absetzten, die sich vor dem Löthrohre und auf Platinblech geschmolzen, wie Vanadin verhielten, und vielleicht aus einem der von Berzelius beschriebenen intermediären Oxyde bestanden.

Der Hohofenbetrieb.

Die Dimensionen des jetzigen Hohofens sind folgende:

die Höhe des Schachtes beträgt	28′	6″
die Weite der Gicht „	3′	6″
die des Kohlensacks „	6′	—
die des Gestells oben „	2′	—
die des Gestells unten „	1′	4″
die Höhe des Gestells „	4′	6″
die Höhe der Rast „	2′	—
die Länge des Heerdes „	5′	1″

Man hat die Höhe des Schachtes gegen früher um $6\frac{1}{2}'$ erhöht, um die Erfahrung, welche durch die Versuche von Karsten, Winkler und Stolze [1]) bestätigt ist, dass bei Meilen- und Retorten-Verkohlung eine langsamere Verkohlung ein günstigeres Resultat liefert, auch bei dem Hohofenbetriebe zu nutzen und zugleich die Gicht möglichst abzukühlen.

Das Gebläse ist ein doppelt wirkendes Cylindergebläse; der Durchmesser der Deupe beträgt $2\frac{1}{4}''$; die Pressung des Windes ist gleich $34'''$ Quecksilber. Die Temperatur des Windes schwankt etwa zwischen 150 — 200° R., da auch hier der allgemeine Satz bestätigt gefunden wurde, dass eine höhere Temperatur die Aufnahme von Silicium und Bildung von Siliciumeisen befördert, wodurch das Gusseisen eine geringere Festigkeit erhält. —

Der Hohofengang ist — da nur auf Gusswaaren, und nicht auf Roheisen reflectirt wird — immer gaar, unter reichlicher Bildung von Graphit; das erhaltene graue Eisen liefert dichte Güsse, füllt die Formen äusserst schön aus, ist weich, lässt sich daher gut bearbeiten und eignet sich vortrefflich zu Maschinenguss. Der hauptsächlichste Gegenstand der Fabrikation sind moderne Oefen und Verzierungen aller Art; unter andern Producten wurden auch z. B. Glättwalzen für Papierfabriken vorzüglich schön hergestellt. Die relative Festigkeit des Gusseisens ergab sich nach den auf der Hütte angestellten Versuchen zu 40,000 ℔ cölln. auf 1 Quadratzoll rhein.

Bei dem Beschicken des Ofens wird folgendes Verfahren befolgt: Es wird ein Cubikfuss des Möllers, auf

---

[1]) Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie. I. Band. Seite 29. Tabelle.

dessen Zusammensetzung ich später kommen werde, getrocknet und gewogen; dieses Gewicht wird als Normalgewicht der Berechnung zu Grunde gelegt.

Der Eisenstein aber wird beim Aufgeben gemessen, sodass zur Gicht von 7 Cubikfuss, drei mal 1 Karren zu 2 Cubikfuss und ein einzelner Cubikfuss aufgegeben werden, während die Kohlen gewogen werden. Diese bestehen gleichmässig aus Buchen, Eichen, Hainbuchen, Birken und Ellern-Kohlen, deren Wassergehalt dadurch, dass sie bei dem Verbrauche aus den Magazinen genommen werden, ziemlich constant ist. Indem nämlich die Magazine von unten nach oben vollgetragen werden, während sie beim Verbrauche von unten ausgezogen werden, rollen die schichtenweise eingetragenen Kohlen beim Herausholen durcheinander, und mengen sich fast vollständig, wodurch immer eine ziemlich gleiche Qualität der Kohlen erhalten wird. Nach den auf der Hütte gemachten Erfahrungen giebt das Abwiegen der Kohlen und das Messen des Steins einen regelmässigeren Hohofenbetrieb und bessere Resultate, als umgekehrt Messen der Kohlen und Wiegen des Steins.

Es werden nun auf die Gicht 190 ℔ Koklen-Werth zugesetzt nemlich:

160 ℔ wirkliche Kohlen — 160 ℔ und
120 ℔ Buchen Wurzelholz — 30 ℔ (100 Holz zu 25 ℔ Kohlen gerechnet), womit 425 ℔ trockene Beschickung durchgeschmolzen werden. Unter diesen angegebenen Verhältnissen beträgt die wöchentliche Production durchschnittlich 25,000 ℔.

Was nun die Zusammensetzung der Beschickung betrifft, so werden zum Behufe derselben die oben angeführten Eisensteine, mit Ausnahme des Eschweger, vor der Anwendung geröstet, und ist jetzt, während

das Rösten früher in grossen Haufen geschah, ein Röstofen in Anwendung gekommen, in welchem die Erze schichtenweise abwechselnd mit Kohlen oben eingetragen werden, um unten herausgezogen und zugleich sortirt zu werden.

Die Beschickung wird, indem die bei den verschiedenen Eisensteinen angegebenen Analysen der Berechnung zu Grunde gelegt worden sind, ungefähr in den beiden folgenden Verhältnissen gemischt:

	1. Mischung		2. Mischung		
Fuhregger Eisenstein	40	Cubikfuss	43	Cubikfuss	à 53 ℔
Sphärosiderit	10	„	12	„	à 60 ℔
Eschwegerstein . . .	18	„	20	„	à 53 ℔
Elligserbrinkerstein .	2	„	2	„	à 57 ℔
Wenzerstein	4	„	4	„	à 45 ℔
Kalk	26	„	30	„	à 27 ℔
Frischschlacke	2	„	2	„	à 90 ℔
	102 Cbkf.		113 Cbkf.		

Berechnet man nun nach den oben angeführten Analysen [1]) den Gehalt an den in den einzelnen Eisensteinen enthaltenen Stoffen, welche auf die Eisengewinnung und Schlackenbildung von Einfluss sein können, für die Beschickung, so ergiebt sich für die erste Mischung das in der folgenden Tabelle zusammengestellte Resultat.

[1]) Die Zusammensetzung der Frischschlacke wurde einer von mir damit vorgenommenen später angeführten Analyse entnommen.

	In Cubikfussen an							
	Kiesel-erde	Thon-erde	Kalk-erde	Talk-erde	Mangan-oxyd-oxydul	Phos-phor-säure	Eisen-oxyd	Eisen-oxydul
Fuhregger Eisenstein 40Cbkf. à 53 ℔	704,90	68,90	53,63	25,86	10,60	—	1152,22	—
Sphärosiderit 10Cbkf. à 60 ℔	108,00	12,12	9,56	—	—	—	—	269,40
Eschweger-stein 18Cbkf. à 53 ℔	166,95	84,90	21,46	6,49	2,38	—	523,17	—
Elligserbrin-kerstein 2 Cbkf. à 57 ℔	17,32	5,53	9,17	0,50	1,03	—	69,82	—
Wenzerstein 4 Cbkf. à 45 ℔	63,99	26,37	12,94	3,31	0,72	—	50,13	—
Kalk 26Cbkf. à 27 ℔	17,83	64,44	315,90	22,82	—	—	—	—
Frisch-schlacke 2 Cbkf. à 90 ℔	50,88	20,12	5,22	1,37	5,66	5,56	—	92,86
	1129,87	282,38	427,88	60,35	20,41	5,56	1795,34	362,26

Wird nach diesem Mischungsverhältnisse des Möllers die procentische Zusammensetzung der sich bildenden Hohofenschlacke berechnet, indem man sie aus den ersten 6 Stoffen der Tabelle gebildet annimmt, so ergiebt sich dieselbe wie folgt:

Kieselerde	58,694
Thonerde	14,669
Kalkerde	22,227
Talkerde	3,135
Manganoxydul	0,958
Phosphorsäure	0,288
	99,998

Für die zweite Mischung des Möllers würden sich folgende Verhältnisse ergeben:

	In Cubikfussen an							
	Kiesel-erde	Thon-erde	Kalk-erde	Talk-erde	Mangan-oxyd-oxydul	Phos-phor-säure	Eisen-oxyd	Eisen-oxydul
Fuhregger Eisenstein 43Cbkf. à 53℔	757,76	74,06	57,65	27,80	11,39	—	1238,63	—
Sphärosiderit 12Cbkf. à 60℔	129,60	14,54	11,46	—	—	—	—	323,28
Eschweger-stein 20Cbkf. à 53℔	185,50	94,34	23,85	7,20	2,65	—	581,30	—
Elligserbrin-kerstein 2 Cbkf. à 57 ℔	17,32	5,53	9,16	0,50	1,02	—	69,82	—
Wenzerstein 4 Cbkf. à 45 ℔	63,99	26,37	12,94	3,31	0,72	—	50,13	—
Kalk 30Cbkf. à 27℔	20,57	74,35	364,50	26,32	—	—	—	—
Frisch-schlacke 2 Cbkf. à 90 ℔	50,88	20,12	5,22	1,37	5,68	5,56	—	92,86
	1225,62	309,31	484,78	66,50	21,46	5,56	1939,88	416,14

Die nach diesem Verhältnisse berechnete procentische Zusammensetzung der dabei erfolgenden Schlacke, ergiebt in 100 Theilen derselben:

Kieselerde	58,038
Thonerde	14,647
Kalkerde	22,956
Talkerde	3,149
Manganoxydul	0,945
Phosphorsäure	0,263
	99,998

Zur Vergleichung machte ich eine Analyse der Hohofenschlacke. Eine Probe derselben, wie sie beim regelmässigen Gange des Ofens erhalten war, wurde möglichst fein gerieben, und sodann wurden davon nach anhaltendem Trocknen 2,313 grm. mit dem vierfachen Gewichte

von, nach gleichen Aequivalenten gemengten, kohlensaurem Natron-Kali innigst in einem Platintiegel gemischt und längere Zeit, in einen andern Tiegel eingesetzt, geglüht, sodann mit Wasser aufgelöst und mit Chlorwasserstoffsäure zur Trockne abgedunstet; die Masse wurde dann mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und mit Wasser übergossen. Die abgeschiedene Kieselerde wurde abfiltrirt und wog nach dem Trocknen und Glühen 1,326 grm.

Durch die Lösung wurde bis zur Sättigung Schwefelwasserstoffgas geleitet; der dadurch entstandene Niederschlag ergab auf einem bei 100° getrockneten und darauf gewogenen Filtrum ein Gewicht von 0,006 grm.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure neben den Basen wurde die von H. Rose [1]) angegebene Methode in der Weise befolgt, dass ich aus der durch Kochen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreiten Lösung, durch überschüssig zugesetztes Ammoniak alle Phosphorsäure an Thonerde, Talkerde, Eisenoxyd und Kalkerde gebunden ausfällte, und diesen Niederschlag rasch und gegen Luftzutritt geschützt, abfiltrirte, um nicht den Kalk, der nebst Manganoxydul und Talkerde aufgelöst blieb, als kohlensauren Kalk zu fällen. — Der Niederschlag wurde sodann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit kohlensaurem Baryt mehre Tage digerirt, die Flüssigkeit sodann vom entstandenen, mit kohlensaurem Baryt gemengten Niederschlage abfiltrirt, und dieser sorgfältigst ausgewaschen, um allen schwefelsauren Kalk aufzulösen. Nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und Ausfällen des Baryts durch

[1]) H. Rose. Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie 2r Bd. S. 676 u. ff. Poggendorf, Annalen der Physik und Chemie. Band LXXVIII. Stück 2. Seite 217.

Schwefelsäure wurde die Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und darauf mit etwa der sechsfachen Menge an kohlensaurem Alkali und einem Theile Kieselerde unter beständigem Rühren zur Trockne gebracht. Das Pulver wurde nach dem sorgfältigen Ausspülen der Schale und Abdampfen der dadurch erhaltenen Lösung im Platintiegel, auch in denselben eingetragen, und geglüht. Die mit Wasser aufgeweichte Masse wurde mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und filtrirt, die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und dann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt; nach dem Glühen wog die $\dot{Mg}^2 \ddot{P}$ 0,063 grm.

Das nach dem Zusammenschmelzen in Wasser Unlösliche brachte ich nach dem Zusatze von Clorwasserstoffsäure zur Trockne; ich befeuchtete die Masse sodann mit Chlorwasserstoffsäure und übergoss mit Wasser; filtrirte die Kieselerde ab, und fällte durch Ammoniak und Schwefelammonium Thonerde und Eisenoxyd, die dann durch Kalihydrat getrennt wurden.

Das Schwefeleisen hinterliess an der Luft geröstet und geglüht 0,047 grm. Eisenoxyd; die Thonerde durch Kochen mit Salmiak aus der kalischen Lösung gefällt, wog nach dem Glühen 0,183 gr. —

In der, von dem durch kohlensauren Baryt entstandenen Niederschlage getrennten, Flüssigkeit wurde zuerst durch Schwefelsäure der Baryt ausgefällt, sorgfältig ausgewaschen, und sodann durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak der Kalk gefällt; das Gewicht desselben ergab sich nach dem Glühen zu 0,059 grm., wovon indessen 0,002 grm. nach dem Behandeln mit verdünnter Salpetersäure als Manganoxyd ungelöst blieben.

In der vom Kalk getrennten Flüssigkeit ergab Schwefelammonium keinen Niederschlag mehr; phosphorsaures

Natron fällte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde; nach dem Glühen ergab sich das Gewicht der $\dot{Mg}^2\ddot{P}$ zu 0,104 grm.

Die, von dem in der ursprünglichen Lösung durch Ammoniak entstandenen Niederschlage abfiltrirte, Flüssigkeit konnte noch Kalkerde, Mangan und Talkerde enthalten, die auf dieselbe oben angeführte Weise bestimmt wurden; wobei sich 1,076 grm. kohlensaurer Kalk, der nach dem Behandeln mit Salpetersäure 0,003 grm Manganoxyd hinterliess, und 0,094 grm. phosphorsaure Magnesia ergaben.

Die Zusammenstellung der gewonnenen Resultate auf Procente berechnet, und mit Hinzufügung des durch eine zweite Analyse gewonnenen Gehalts an Alkali ergiebt:

1,326 grm. $\ddot{Si}$	entsprechen	57,328 %	Kieselerde
0,183 grm. $\ddot{Al}$	„	7,911 %	Thonerde
0,047 grm. $\ddot{Fe}$	„ 0,042 $\dot{Fe}$ oder	1,815 %	Eisenoxydul
1,073 grm. / 0,057 grm. $\dot{Ca}\ddot{C}$	„ 0,6189 $\dot{Ca}$ „	26,758 %	Kalkerde
0,003 grm. / 0,002 grm. $\dot{Mn}\ddot{Mn}$	„ 0,0046 $\dot{Mn}$ „	0,198 %	Manganoxydul
0,104 grm. / 0,094 grm. $\dot{Mg}^2\ddot{P}$	„ 0,071 $\dot{Mg}$ „	3,068 %	Talkerde
0,062 grm. $\dot{Mg}_2\ddot{P}$	„ 0,039 $\ddot{P}$ „	1,686 %	Phosphorsäure
Alkalien (nach der Bestimmung der folgenden Analyse)		1,564 %	Alkalien
		100,328	

Zur Alkalienbestimmung wurden 2,2365 grm. feingeriebenen Hohofenschlacke mit Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, abgedampft, mit Schwefelsäure versetzt und zur Trockne gebracht, um alle Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zu verjagen, darauf mit Chlorwasserstoff-

säure aufgelöst, und Chlorgas hindurch geleitet, um auf Zusatz von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak auch alles Mangan nebst den übrigen Bestandtheilen ausser Talkerde und den Alkalien zu fällen; aus der Lösung wurde durch essigsauren Baryt die Schwefelsäure ausgefällt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, und die Lösung zur Trockne verdampft, die Masse verkohlt und die Alkalien durch Wasser ausgezogen, welche sodann mit Salzsäure versetzt und zur Trockne gebracht wurden; der Rückstand wog nach dem Trocknen und gelindem Glühen 0,0615 grm.; das Kali in demselben wurde durch Platinchlorid bestimmt als Kaliumplatinchlorid zu 0,095 grm., entsprechend 0,029 grm. Chlorkalium oder 0,018 grm. Kali; auf Procente berechnet 0,804 %.

In den 0,0615 grm. Chloralkalien sind demnach 0,0325 grm. Chlornatrium oder 0,017 grm. Natron = 0,76 %.

Durch eine Zusammenstellung der Resultate der Analyse mit den nach der Zusammensetzung der Beschickung gemachten Berechnungen, ergeben sich die folgenden Betrachtungen.

	1. Berechnung	Sauerstoff:	2. Berechnung	Sauerstoff:	Analyse	Sauerstoff:
Kieselsäure . .	58,694	30,515	58,638	30,135	57,328	29,766
Thonerde . . .	14,669	6,856	14,647	6,846	7,911	3,697
Kalkerde	22,227	6,329	22,956	6,527	26,759	7,609
Talkerde	3,135	1,232	3,149	1,237	3,068	1,205
Manganoxydul	0,985	0,221	0,945	0,212	0,198	0,044
Eisenoxydul .	—		—		1,815	0,402
Alkalien	—		—		1,564	0,331
Phosphorsäure	0,288		0,263		1,686	
	99,998		99,998		100,328	

Der gefundene Gehalt an Kieselsäure stimmt mit dem in den berechneten Schlacken ziemlich gut überein; die

Differenz rührt offenbar davon her, dass ein Theil des Siliciums als solches an das reducirte Eisen tritt, während bei der Berechnung der Schlacke der ganze Kieselerdegehalt als in die Schlacke eintretend angenommen wurde; dagegen findet bei den Basen eine bedeutendere Abweichung Statt, da der Thonerdegehalt der berechneten Schlacke so sehr viel grösser ist, als der wirklich gefundene, was sich nicht durch das Eintreten eines Theils Aluminiums in das Eisen rechtfertigen lässt, da dies eine so grosse Differenz nicht herbeiführen kann; anderseits hat der Kalkgehalt in der analysirten Schlacke so sehr zugenommen, und wird noch durch das Hinzutreten der andern isomorphen einatomigen Basen so vermehrt, dass man das Nebeneinandervorkommen von zwei verschiedenen Schlakken annehmen könnte, deren eine, leichtschmelzendere mehr Kalkerdegehalt hat, während die andere, schwerer schmelzende durch einen grössern Thonerdegehalt sich auszeichnet, und sich beide wegen des verschiedenen Schmelzpunktes und vielleicht auch wegen der verschiedenen specifischen Schwere nicht vollständig mischen. Jedenfalls bedarf es, um diese Erscheinung zu erklären, fortgesetzter vergleichender Untersuchungen der gefallenen Schlacke mit der aus der genau ermittelten Zusammensetzung des Möllers berechneten Schlacke. —

Betrachtet man die Sauerstoffverhältnisse der berechneten Schlacken, so sieht man, dass dieselben sich dem theoretisch wie auch practisch als die beste und leichtschmelzendste [1]) Verbindung anerkannten Bisilicate nähern, besonders kommt die zweite demselben nahe.

---

[1]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. 2. Bd. S. 689. Regnault, Lehrbuch der Chemie, übersetzt von Boedeker. 3. Theil. Seite 86. § 813.

Es würden in der ersten Berechnung die 6856 % Sauerstoff der Thonerde 13,712 % Sauerstoff der Kieselerde erfordern, um ein Bisilicat zu bilden, während die 7,773 % der einatomigen Basen 15,540 % Sauerstoff der Kieselerde in Anspruch nehmen, wonach also der Sauerstoffgehalt der Kieselerde 29,258 % betragen müsste.

In der zweiten Berechnung dagegen erfordern 6,846 % der Thonerde 13,692 % Sauerstoff der Kieselsäure, und 7,976 % der einatomigen Basen 15,952 % Sauerstoff, woraus im Ganzen der in Anspruch genommene Gehalt des Sauerstoffs der Kieselsäure 29,644 % beträgt, während er in Wirklichkeit zu 30,135 % berechnet ist.

Das einfache Kalk-Thonerde-Bisilicat würde folgende procentische Zusammensetzung erfordern: 57,664 Kieselerde, 16,013 Thonerde und 26,322 Kalkerde, und würde der Formel $\ddot{Al}\ \ddot{Si}^2 + \dot{Ca}^3\ \ddot{Si}^2$ entsprechen.

Die Zusammensetzung der analysirten Schlacke dagegen entspricht dieser Voraussetzung nicht, indem sich bei derselben durch die Verminderung des Thonerdegehalts und Zunahme des Kalkerdegehalts eine Annäherung an eine durch die Formel $\ddot{Al}\ \ddot{Si}^3 + 2\ \dot{Ca}^3\ \ddot{Si}^2$ ausdrückbare Mischung zeigt, in der also ein Aequivalent eines Thonerde-Trisilicates mit zwei Aequivalenten eines Kalk-Bisilicates sich verbinden. Die procentische Berechnung dieser Zusammensetzung würde ergeben: Kieselerde 59,510, Thonerde 9,443, und Kalkerde 31,045.

Berechnet man aus der Zusammensetzung der beiden verschiedenen Möller den Eisengehalt, welcher ausgebracht werden müsste, so ergiebt sich nach Reduction des Oxyds bei dem ersten Mischungsverhältniss auf 4850 ℔ der ganzen Beschickung 1539,16 ℔ Eisen, entsprechend 31,73 % Eisen, während bei dem zweiten Mischungsverhältniss in 5343 ℔ der Beschickung 1682,3 ℔ an Eisen enthalten sind,

die 31,48 % Eisen ergeben. Dieser Gehalt an Eisen stimmt mit dem auf der Hütte beobachteten sehr nahe überein, wobei sich kleine Differenzen sehr natürlich daraus erklären lassen, dass hier einestheils auf chemisch reines Eisen gerechnet ist und die Beimischungen anderer Stoffe unberücksichtigt geblieben sind, während anderseits der durch das Eintreten von Eisenoxydul in die Schlacke verursachte Verlust nicht veranschlagt ist.

Zur Nachweisung des Vanadins im Roheisen, wobei ich zugleich auf die andern beigemischten Stoffe Rücksicht nahm, verwendete ich den durch länger fortgesetztes Digeriren des Roheisens mit Schwefelsäure erhaltenen, darin unlöslichen Rückstand. Durch die Digestion dieses Rückstandes mit Schwefelammonium zog ich Schwefelarsenik aus, welches nach der Fällung durch Säure und nach der Sublimation einen sehr geringen Rückstand hinterliess, der sich vor dem Löthrohre wie Molybdän verhielt; indessen könnte bei der grossen Aehnlichkeit des Verhaltens von Vanadin und Molybdän auch das erstere diese Reaktion hervorgebracht haben.

Ein Theil des Rückstandes wurde nach Auflösung in Königswasser, wobei Graphit unlöslich zurückblieb, einer ähnlichen, jedoch nur qualitativen Behandlungsweise unterzogen, wie ich sie bei der Analyse des Eisensteins anwendete, und es konnte dadurch die Anwesenheit von Kieselsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Kalkerde, Talkerde, Thonerde und Manganoxydul nachgewiesen werden.

Ein anderer Theil des in Schwefelsäure unlöslichen Rückstandes wurde mit Salpeter zusammengeschmolzen; die grünliche Farbe des Wasserauszuges verschwand durch Zusatz von Ammoniak, indem zugleich etwas Mangan gefällt wurde; durch Salmiak entstand ein gelblich gefärbter Niederschlag, der bei näherer Untersuchung aus

Kieselerde, Phosphorsäure und Thonerde bestand; in der Lösung ergab Schwefelammonium nach dem Concentriren und Kochen die dunkelrothe Vanadinfarbe und verdünnte Säure schied daraus Schwefelvanadin ab.

Es liesen sich also in dem Rückstande folgende, das Eisen begleitende Stoffe nachweisen: Silicium, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Calcium, Magnesium, Aluminium, Mangan, Vanadin und wahrscheinlich auch Molybdän. —

Cupolofenbetrieb.

Wie schon in der Einleitung angeführt wurde, musste im Jahre 1832 ein Cupolofen angelegt werden, um den damals bedeutenden Vorrath an Roheisen zu verarbeiten. In neueren Zeiten wurde derselbe nur dann und nur als Ersatz betrieben, wenn der Hohofen ausgeblasen werden musste. Der Ofen ist daher im Wesentlichen derselbe geblieben, wie ihn Reinking in dem oben angeführten Aufsatze [1]) angiebt, nur ist insofern eine Aenderung vorgenommen, als die Rast ganz wegfällt, da man die Beobachtung gemacht hatte, dass in der Regel beim Anblasen des Ofens in den ersten Wochen ein schlechtes Eisen erfolgte. Diese Aenderung hat sich nun auch mit sehr gutem Erfolge bewährt, so dass nicht allein vom ersten Tage an ein gutes Eisen erfolgt, sondern sich auch das Gestell länger hält. Der Ofen wird mit Holzkohlen betrieben und die erwärmte Luft liefert das Cylinder-Gebläse des Hohofens bei einer Pressung von 20—22‴ Quecksilber.

Im Juni dieses Jahrs ist man, um den manchfachen Anforderungen, namentlich im Maschinengusse, Genüge leisten zu können, genöthigt worden wegen Kohlenmangels einen Coaks-Cupolofen, worin englisches Roheisen ver-

[1]) Studien des Göttingischen Vereins bergmännischer Freunde. IV. Band. 1841.

schmolzen wird, in Betrieb zu setzen; derselbe ist 8′ hoch, 16″ in der Gicht und 18″ in der Form weit und erfordert in der Minute 2500 Cubikfuss Wind mit einer Pressung von 4—6″ Wasser, welcher durch ein Ventilator-Gebläse beschafft wird. Er schmilzt in 6 Minuten 100 ℔ Eisen und bedarf dazu ungefähr 11 ℔ Coaks; der Abgang durch Schmelzverlust beträgt etwa 5—7 %.

Stabeisenbereitung.

Der Frischprocess ist jetzt auf ein Frischfeuer beschränkt, bei welchem das, was darüber in den oben angeführten Aufsätzen von Hausmann[1]) und Reinking[2]) gesagt ist, im Wesentlichen noch gilt und ich kann hinsichtlich der specielleren Handhabung des Processes auf den in das Detail eingehenden Aufsatz von Koch[3]) „Versuch einer Darstellung der auf den Harzer und Weserhütten üblichsten Eisenfrischprocesse“ verweisen, indem es nicht im Bereiche dieser Arbeit liegt, die praktische Ausführung des Processes zu schildern.

Die Dimensionen des Frischfeuers sind folgende:

die Länge des Feuers	26″	hann.
die Breite „ „	24″	„
vom Boden bis zum Wind . . .	10½″	„
vom Hinterzacken bis zum Wind	9½″	„
die Form ragt ins Feuer . . .	3½″	„
die Weite der Form	1½″	„
die Höhe „ „	1¼″	„
das Stechen „ „	18°	

[1]) Norddeutsche Beiträge zur Berg- und Hüttenkunde. 3. St. S. 59.

[2]) Studien des Göttingischen Vereins bergmännischer Freunde. 4. Band. Göttingen 1841.

[3]) Studien des Göttingischen Vereins bergmännischer Freunde. 2. Band. 1828.

Zur Luppe von 250 ℔ werden 220—225 ℔ Carlshütter Roheisen und um das Stabeisen dehnbarer zu machen, 30—25 ℔ Gittelder Roheisen genommen. Es erfolgen aus je 100 ℔ Roheisen 76—77 ℔ Stabeisen und ist dabei der Kohlenverbrauch 1,6—1,8 Maass. Das producirte Stabeisen ist körnig, zum Fadigen sehr geneigt, ungemein zähe, erträgt 4—5 Biegungen im Winkel bei mässig starken Stäben, hat selten Rothbruch, und eignet sich z. B. zur Verfertigung von Wagenachsen ganz vortrefflich.

Zur Untersuchung des Stabeisens auf Vanadin wurde der, unter Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffgas sich abscheidende, in Salzsäure unlösliche Rückstand verwendet, woraus bei unmittelbarem Digeriren mit Schwefelammonium, Schwefelarsen ausgezogen werden konnte, welches nach dem Ausfällen durch Säure und Sublimiren ebenfalls einem geringen, sich wie Molybdän verhaltenden Rückstand hinterliess.

Durch Schmelzen des durch Schwefelammonium ausgezogenen Rückstandes mit Salpeter und kohlensaurem Alkali, Ausziehn mit Wasser, Kochen mit Schwefelammonium im Ueberschuss und Fällen durch Chlorwasserstoffsäure konnte Vanadin nachgewiesen werden; ausserdem ergab die Untersuchung Spuren von Phosphorsäure, Kieselerde, Thonerde, Kalk- und Talkerde nebst Eisen und Mangan.

Eine Analyse der Frischschlacke, bei welcher ich denselben Gang in Anwendung brachte, den ich bei dem Eisenstein eingeschlagen hatte, ergab folgende Resultate:

0,741 grm. $\ddot{S}i$	entsprechend			28,27 %	Kieselerde
0,127 grm. $\dot{Mg}^2\dot{\ddot{P}}$	„	0,081 $\ddot{\dot{P}}$	oder	3,09 %	Phosphorsäure
0,021 grm. $\dot{As}S^3$	„	0,019 $\dot{\ddot{A}}s$	„	0,72 %	Arsensäure
1,502 grm. $\ddot{\dot{F}}e$	„	1,352 $\dot{\ddot{F}}e$	„	51,59 %	Eisenoxydul
0,293 grm. $\ddot{A}l$	„			11,18 %	Thonerde
0,083 grm. $\dot{M}n\ddot{\dot{M}}n$	„	0,078 $\dot{M}n$	„	2,98 %	Manganoxydul
0,135 grm. $\dot{C}a\ddot{\dot{C}}$	„	0,076 $\dot{C}a$	„	2,90 %	Kalk
0,055 grm. $\dot{Mg}^2\ddot{\dot{P}}$	„	0,020 $\dot{Mg}$	„	0,76 %	Talkerde
				101,49	

Um die Frischschlacke auf Vanadin zu prüfen, wurde eine grössere Portion auf die gewöhnliche Weise mit Salpeter und kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen, und die Masse mit Wasser ausgezogen. In dieser Lösung konnte nun durch Schwefelammonium mit Sicherheit die Anwesenheit von Vanadin nachgewiesen werden. Indessen scheint es in der Frischschlacke in viel kleinerer Menge enthalten zu sein, als im Stabeisen, dessen Beschaffenheit aber dadurch jedenfalls nicht verschlechtert wird.

II.

ON

METALLIC METEORITES.

AN INAUGURAL DISSERTATION

ON PROMOTION TO THE RANK

OF

DOCTOR OF PHILOSOPHY

AT THE

GEORGIA AUGUSTA UNIVERSITY.

BY

WILLIAM S. CLARK

OF

THE UNITED STATES.

GÖTTINGEN, MDCCCLII.

PRINTED BY W. FR. KAESTNER.

(DIETERICH'S UNIVERSITY PRESS.)

METALLIC METEORITES

REMARK.

The representations of Widmannstettian figures have been excellently copied on stone by Herrn Stromfeldt from impressions of etched specimens of meteoric metal. Those of the masses from Agram, Bohumilitz, Xiquipilco, Durango, Szlanicza, Lenarto, Elbogen and Saxony are from specimens in the Imperial Museum at Vienna, and were taken from Haidinger's Mineralogy, (1845); those of the Texas and Cambria meteorites are from figures published by Silliman Jr.; and that of the Hauptmannsdorf mass from Poggendorff's Annalen. The figure of the Otsego Co. meteorite is from Shepard's Report; that of the smaller

mass which fell at Hauptmannsdorf, from the drawing of von Heyden published in Poggendorff's Annalen; and that of the Charlotte mass, from the article of Troost in the American Journal of Science.

ABBREVIATIONS.

Am. J. Sc. — American Journal of Science and Arts, Silliman, Silliman Jr., Dana and Gibbs. New Haven, Connecticut. Since 1819.

Am. Min. J. — American Mineralogical Journal. A. Bruce M. D. New York City. 1814.

Ann. Ch. Pharm. — Annalen der Chemie und Pharmacie. Wöhler und Liebig. Heidelberg. Since 1832.

Ann. de Chim. — Annales de Chimie. Paris. 1789—1815.

Ann. de Ch. et Phys. — Annales de Chimie et de Physique. Paris. Since 1816.

Ann. des Mines. — Annales des Mines. Paris. Since 1816.

Baumg. Zeitschr. — Zeitschrift für Physik und Mathematik. Baumgartner und von Ettingshausen. Wien. 1826—32.

Beiträge. — Beiträge zur Geschichte und Kenntniss meteorischer Stein- und Metallmassen, und der Erscheinungen, welche deren Niederfallen zu begleiten pflegen. Von Schriebers. Wien. 1820.

Berichte M. F. N. in Wien. — Berichte über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften in Wien. Haidinger. Vienna. Since 1846.

Compt. Rend. — Comptes Rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. Paris. Since 1835.

D. M. — Die Meteoriten, oder vom Himmel gefallenen Steine und Eisenmassen im k. k. Hof-Mineralien-Kabinette zu Wien. Paul Partsch. Vienna. 1843.

Edin. New Phil. J. — New Philosophical Journal, or Jameson's Journal. Jameson. Edinburgh. Since 1826.

Edinb. Trans. — Philosophical Transactions of the Royal Society of Edinburgh. Edinburgh. Since 1822.

Gilb. Ann. — Annalen der Physik. Gilbert. Leipzig. Commenced in 1799; continued by Poggendorff.

Götting. gel. Anz. — Göttingische gelehrte Anzeigen unter der Aufsicht der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften. Göttingen. Since 1739.

Jahresbericht, Liebig u. Kopp. — Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Liebig und Kopp. Giessen. Since 1847.

Jahresb. of Berz. — Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. Translated from the Swedish of Berzelius by Gmelin and Wöhler. Tübingen. 1822—1847.

Jahrb. Miner. — Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, etc. Von Leonhard und Bronn. Stuttgart. 1830—1832. Neues Jahrbuch, etc. Since 1833.

Journ. de Ph. — Journal de Physique. Paris. 1771—1823.

J. pr. Chem. — Journal für praktische Chemie. Erdmann. Leipzig. Since 1834.

K. V. Ac. H. — Königl. Vetenskaps-Academiens Handlingar. Stockholm.

L'Institut. — L'Institut, Journal Universel des Sciences et des Societés savantes en France et à l'étranger. Paris. Since 1833.

Mém. du Mus. — Mémoires du Museum d'histoire naturelle. Paris. Since 1812.

Monatsb. der K. Acad. Wiss. zu Berlin. — Monatsberichte der Königl. Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Neues Jahrb. f. Min. — See Jahrb. Miner.

Oestr. Blätter für Lit. — Oestreichische Blätter für Literatur und Kunst. Vienna.

Pharm. Centr. — Pharmaceutisches Centralblatt. Knop. Leipzig. Since 1829.

Phil. Mag. — London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science. Brewster, Taylor and Phillips. London. Since 1832.

Phil. Trans. — Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Since 1665.

Pogg. Ann. — Annalen der Physik und Chemie. Poggendorff. Leipzig. Since 1824.

Proc. Am. Assoc. — Proceedings of the American Association for the Promotion of Science.

Ramm. Handw. — Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie. Rammelsberg. Berlin. 1841. Supplements, 1843, 1845, 1847, 1849.

Rep. Am. M. — Report on American Meteorites. Shephard. New Haven. 1848.

Schwg. J. für Ch. u. P. — Journal für Chemie und Physik. Schweigger und Schweigger-Seidel. Nürnberg und Halle. 1811—1833.

Tillock's Phil. Mag. — Philosophical Magazine and Journal. Tillock and Taylor. London. 1798—1826.

U. F. M. — Ueber Feuer-Meteore und über die mit denselben herabgefallenen Massen. Chladni. Wien. 1819.

Wien. Acad. Ber. — Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitsch. für Ph. u. M. — Zeitschrift für Physik und Mathematik. Von Holger. Wien. Continuation of Baumg. Zeitschr.

INTRODUCTION.

No mineral substances are regarded with more universal interest, than those which have fallen from the heavens, and are generally known under the name of meteorites. This interest is awakened by the surprising phenomena attending their fall, by their remarkable and highly characteristic appearance and composition, and, above all, by the profound mystery, in which their origin is enveloped.

Though for more than three thousand years meteoric masses have been recognized as extra-terrestrial, and among pagan nations been carefully preserved as objects of religious veneration, it was not till near the beginning of the present century, that they attracted the special attention of scientific men. Ernst Florens Friedrich Chladni won for himself an enviable reputation by his successful efforts to bring the learned world to the acknowledgment of the fact, that masses of stone and iron are actually precipitated from the sky. His opinions were at first received by some as too paradoxical and foolish to be worthy of notice, and by others, with the insinuation, that he published them only to amuse himself over those persons, who might be weak enough to believe his sophistries; while De Luc went so far as to state, that, even though he

should see such a mass fall at his feet, he would say „I have seen it, but still I do not believe it.“ Chladni's first paper on this subject appeared in 1794, and was followed by one from King in 1796, and one from Bournon and Howard in 1802. In 1803 the good cause received material aid from the heavens themselves, in a most satisfactory shower of about 3000 stones, which fell where most needed, in the unbelieving land of France. The great work of Chladni was published in 1819, with an appendix from von Schreibers, and contained all that was known up to that time of the science, to which Shepard has since given the name, Astrolithology.

Respecting the origin of meteorites many theories have been advanced. De Luc endeavored to show, that, if such masses really do fall from the sky, they must be projected from volcanoes on the earth. Olbers demonstrated the possibility of their being ejected from lunar volcanoes; and Lichtenberg, favoring this theory, remarked that the moon was an uncivil neighor, for throwing stones at us. Others, and among them at the present time Shepard, are inclined to believe, that the materials of meteorites are elevated by volcanic eruptions, winds, etc. in a gaseous, or very finely divided state, into, or even beyond the limits of the atmosphere, where they an sustained by magneto-electric or other forces, and that a meteoric fall is as much to be expected from disturbances among these forces, as a fall of rain from similar causes. Chladni was of opinion, that they were remnants of cosmic materials employed in the formation of worlds, or, as he expressed it, Weltspäne; and if, as he has rendered most probable, comets, falling stars, meteoric fireballs and meteorites have a similar elementary constitution and

are subject to similar laws, there can be no doubt that these interesting wanderers come from distant parts of creation. It is, therefore, just to infer, that other worlds are composed of the same elements as the earth, and that the same chemical, as well as physical laws, prevail throughout the universe.

The phenomena of a meteoric fall are, in general, as follows. A brilliant point, like a falling star, is seen at a great height in the heavens, which, approaching the earth, gradually enlarges and appears like a small cloud of flame, often of elongated form. From this cloud seems to be condensed a fiery mass, which shoots along nearly parallel with the Earth's surface, at first, with a velocity almost equal to that of the planets in their course, which is, however, rapidly diminished by the resistance of the atmosphere. This mass sends out in all directions flames, sparks and smoke, and, finally, explodes with a tremendous report. The fragments, which vary in number from two to several thousand, are precipitated to the earth, with a velocity such that they, sometimes, bury themselves to the depth of several feet in the ground, and, at others, scarcely make an impression upon it. Rumbling noises are frequently heard for several minutes before the explosion, which is often several times repeated. The specimens, which have been observed immediately after they have struck the earth, have been found to be quite hot, and, generally, to emit fumes of sulphurous acid. They are always covered with a thin crust formed by the fusion or oxydation of the surface, though they are never in so fluid or plastic a state, that the form is affected by the force of the fall.

These bodies may be divided mineralogically into two classes, viz: Stony Meteorites, which are by far

the most numerous, and Metallic Meteorites. The latter class, to which we shall confine our attention in this dissertation, includes all those masses, which consist of compact metallic iron, either pure, or alloyed with nickel, cobalt, etc. as well as those of a cellular structure, the cells of which are more or less filled with a variety of chrysolite, pyrites, or other mineral substance.

Only three falls of metallic meteorites have been observed, though a large number of masses have been found, which from their internal structure and chemical composition, as well as the situations in which they were discovered, are universally acknowledged to be of meteoric origin. These masses are in general irregularly spherical or ovoid, though rarely tabular, with a surface covered with circular or hexagonal indentations of various sizes, resulting from the contraction of the cooling metal. They are enveloped in a crust of metallic oxyds, which of course varies in thickness with the time they have been exposed to the action of air and moisture. The internal structure of most meteoric metal is exceedingly curious, and serves to distinguish it from that of terrestrial origin. It is commonly highly crystalline, and often cleavable, and when tarnished by heat, or etched by acids on polished surfaces, exhibits those beautiful figures, which were first noticed on the Agram meteorite in 1808 by von Widmannstätten, after whom they are named. These figures are produced by the edges of two or three series of parallel plates running through the mass, and composing from two thirds to five sixths of it, which intersect each other at angles of about 60° and 120°. These plates have been shown by Silliman Jr. to consist in the meteorite from Texas of an alloy con-

taining a larger amount of nickel than the other portions of the mass. This alloy, being less oxydizable and less easily attacked by acids than the material of the intercellular spaces, remains bright and polished, while the rest of the surface becomes rough and darker colored. Some meteorites exhibit on etched surfaces one or two sets of parallel hair-lines, so that the mass appears as if composed of thin laminae of a homogeneous metal, and sometimes the surface is covered with slightly projecting prismatic crystals of schreibersite?, which are all set into the metal in the same manner, so that they reflect the light from similar faces, and produce a brilliant metallic glitter in the sunshine, like that of sunstone.

The color of meteoric metal varies from silver-white to dull gray, and the hardness from that of the hardest steel to that of metallic copper. The specific gravity as usually between 7 and 8, though rarely as low as 6; it varies exceedingly in different parts of the same mass. The metal is generally very malleable, both hot and cold, and, of course, difficultly fusible. — Wöhler has observed that the metal of some meteorites is in a passive, and that of others in an active condition, so that specimens of some precipitate copper from a solution of the sulphate, while those of others do not. He infers from his experiments, that all meteoric metal is probably passive at the time of its fall, and becomes active after long exposure on the Earth.

The following elements have been detected in metallic meteorites.

1. Iron.
2. Manganese.
3. Nickel.
4. Cobalt.
5. Chromium.
6. Copper.
7. Tin.
8. Aluminium.

9. Calcium.
10. Magnesium.
11. Silicon.
12. Carbon.
13. Arsenic.
14. Phosphorus.
15. Sulphur.
16. Chlorine.
17. Oxygen.

These elements are combined as alloys, silicates, chromates, sulphurets, phosphurets, arseniurets?, carburets, oxyds and chlorids.

The distinct species of mineral substances found in this class of meteorites are very few, though the masses vary exceedingly in the relative quantity of their constituent elements. Besides the pure and alloyed metals, the following species have been detected.

Chrysolite, in the masses from Krasnojarsk, Atacama, etc. etc. Almost microscopic grains of a mineral harder than glass, and resembling the finest quartz sand are often to be seen in the insoluble residue obtained by digesting pieces of meteoric metal in hydrochloric acid, which are in all probability of this species.

Stromeyer made a series of experiments upon chrysolite of terrestrial, and of meteoric origin, and came to the astonishing conclusion, that the former usually contains nickel, while the latter though imbedded in nickeliferous iron contains none.

Rammler first discovered arsenic to belong to the meteoric elements, while testing the Atacama chrysolite for water.

Chromate of Iron occurs in very small quantity in the meteorite from Zacatecas, and a few others.

Sulphuret of Iron is an exceedingly common ingredient of meteoric masses. It is usually described as magnetic pyrites, but, in most cases, without sufficient reason. Rammelsberg and others have analysed speci-

mens, which appeared to be simple sulphurets, FeS. Some varieties are easily soluble in hydrochloric acid, and others nearly insoluble. There is, also, a great variety in the color and state of aggregation, even in specimens from the same meteorite.

Phosphuret of Iron, etc. When meteoric metal is dissolved in an acid, the solution almost invariably contains phosphoric acid, formed by the oxydation of phosphurets. It seems, indeed, as if phosphorus were as characteristic an ingredient of meteoric masses as nickel, and it is a singular fact, as Wöhler has remarked, that there are no mineral phosphurets of terrestrial origin. The meteoric phosphurets are nearly insoluble in hydrochloric acid, and constitute from 0,5 to 2,5 per cent. of most metallic masses. They form either a black, flocky residue, (dyslytite of Shepard); thin, elastic, bronze-yellow plates (schreibersite of Patera); or brilliant, four-sided, prismatic crystals. They consist of iron, nickel and phosphorus, with perhaps, occasionally, carbon and magnesium.

Plumbago is found in several meteorites; is perhaps most abundant in that from Cosby's Creek.

Magnetic Oxyd of Iron, in the mass from Scriba, and others.

Chlorid of Iron, in the Claiborne and Braunau meteorites.

Besides these, there are undoubtedly other species, which might be determined, but for the difficulty of procuring specimens for examination; and it is barely possible, that, by a sufficient number of accurate analyses, some definite relations between the quantities of iron, nickel, etc. in the various alloys might be found to exist.

It is intended in what follows to give, as concisely, yet completely as possible, the history, characteristics

and literature of every metallic mass of undoubted meteoric origin.

Free use has, of course, been made of the excellent works of Chladni, Partsch and Shepard, yet it will be perceived that there is still a great want of accurate knowledge respecting many of these most interesting objects. It being impossible to have access to the American Journal of Science in Goettingen, some of the descriptions of American meteorites are unfortunately quite deficient.

My best thanks are due my highly honored instructor, Prof. Wöhler, for his kindness in furnishing me with specimens for analysis, in allowing me free access to his library and cabinet, and, in short, in rendering me every possible assistance.

The only classification, which it has been deemed expedient to adopt, in the present state of our knowledge, is, to describe first those cellular masses containing chrysolite; then, those inclosing large quantities of pyrites; thirdly, those meteorites richest in nickel; and finally, those, which are nearly pure iron.

1. KRASNOJARSK.

On the summit of a mountain between Krasnojarsk and Abakansk, Government of Jenéseisk, Siberia.

Found by a Cossack, Jacob Medwedef, in 1749, Described by Pallas in 1776. The mass, which weighed originally 1680 lbs., is at present in the Museum of the Imperial Academy of Sciences at St. Petersburg.

Specimens of the so-called Pallas meteorite are to be found in almost every cabinet of any size, a part of which were undoubtedly taken from the above mentioned mass, though it would appear that other smaller pieces have been brought from the same locality. In 1807 more than 200 lbs. of the Pallas? meteorite were purchased as old iron at a fair in Moscow, which could never have belonged to the specimen in St. Petersburg.

The large mass was of irregular form „resembling a rough paving stone" and covered with a crust of metallic oxyds. The metallic portion, which constitutes about one half the volume of the mass, is malleable, and of a cellular structure, the cells being filled with chrysolite. Upon polished surfaces small quantities of magnetic pyrites may be detected between the metal and the chrysolite. When etched, the alloy exhibits dull gray areas bounded by brilliant, raised borders, which correspond with the edges of the sections of the cells. These areas are often intersected by a single, or by several parallel lines. The chrysolite is of various shades of green, more or less transparent, and

often presents irregular, plane surfaces produced by contact with the iron, and, rarely, regular, crystalline faces.

Sp. Gr. = 7,16 — 7,84, Rumler.

Specific gravity of the chrysolite = 3,43, Rumler; 3,34, Stromeyer.

Analyses.

Metallic portion.

	Berzelius.
Iron	88,042
Nickel	10,732
Cobalt	0,455
Magnesium	0,050
Manganese	0,132
Tin, Copper	0,066
Carbon	0,043
Sulphur	?
Insoluble	0,480
	100,000.

Insoluble portion.

	Berzelius.
Iron	42,87
Nickel	18,33
Magnesium	9,66
Phosphorus	18,47
Loss	4,87
	100,00.

Chrysolite.

	Berzelius.	Walmstadt.
Silica	40,96	40,83
Magnesia	47,35	47,74
Protox. Iron	11,72	11,53
Protox. Manganese	0,43	0,39
Oxyd of Tin	0,17	100,39.
	100,53.	

According to Rumler, (Pogg. Ann. B. 49. S. 391), the chrysolite of this and of the Atacama meteorite contains arsenic.

Literature. Pallas, (Reisen durch verschiedene Provinzen des Russischen Reichs. Th. 3. S. 411). Chladni, (Ueber den Ursprung der von Pallas entdeckten Eisenmasse. 1794) and (U. F. M. S. 320). Howard and Bournon, (Ph. Tr. 1802) and (Gilb. Ann. B. 13). Klaproth, (Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineral-Körper, B. 6. S. 301) and (Neues Journ. für Ch. B. 1. S. 3). John, (Gilb. Ann. B. 57. S. 119); (v. Leonhard's Taschenbuch für Min., 10. Jahrg. 2. Abth. 1816. S. 604) and in his own works. Laugier, (Ann. de Ch. et de Phys. t. 4. p. 363); (Gilb. Ann. B. 58. S. 182). Stromeyer, (Götting. gel. Anz. 27. Dec. 1824). Berzelius, (K. V. Ac. H. 1834. p. 163); (Pogg. Ann. B. 33. S. 113); (Jahresb. of Berz. 15. Jahrg. S. 227). Partsch, (D. M. S. 87).

2. ATACAMA.

Near the village San Pedro, 20 leagues from the harbor Cobija, Province Atacama, Bolivia, South America.

Described by Dr. Redhead in 1827. The mass, from which the specimens in European collections were detached, is estimated to have weighed 300 lbs. From the account of the Indians, who brought the fragments to the coast, it is highly probable that a large number of similar masses might be obtained in this desert region.

This meteorite consists of a cellular or branched, metallic mass, the cavities of which are mostly angular, and filled with a finely granular chrysolite of a greenish white color, except when stained by the oxydation of the surrounding metal. Upon polished surfaces mag-

netic pyrites in small quantity may be detected. Acids scarcely attack that part of the metal next to the chrysolite, which consequently retains its luster, while the central portions of the angular masses, when acted on by acids, become dull gray, the whole presenting to view dark areas surrounded by a bright border, which separates them from the chrysolite. These dark areas are often intersected by brilliant lines.

This meteorite differs from that of Krasnojarsk, in the angular form of the cavities, and the finely granular, almost saccharoidal structure of the chrysolite, which constitutes about one half the bulk of the mass.

Sp. Gr. of the metal = 7,44—7,66, Rumler.

Sp. Gr. of the chrysolite = 3,33, Rumler.

Analyses.

Metallic portion.

	Rivero.	Allan.
Iron	90,40	93,4
Nickel	8,60	6,618
Cobalt		0,535
Insoluble	0,30	
	99,33	99,553

Chrysolite.

v. Kobell.		Schmid.
Silica . . 40,79	Silica	36,92
Magnesia . 47,05	Magnesia	43,16
Protox. Iron 12,10	Sesquiox. Iron	17,21
Alumina . 0,02	Sesquiox. Manganese	1,81
99,96	Water	0,59
	Arsenic	?
	Nickel	?

The water in the analysis of Schmid is undoubtedly of terrestrial origin, and the iron and manganese are in the chrysolite as protoxyds.

Literature. Redhead, (Edinb. Trans. Vol. 11. p. 223) and (Pogg. Ann. B. 14. S. 469). Partsch, (D. M. S. 85). Von Kobell, (Korrespondenzblatt des zoologisch-mineralogischen Vereines in Regensburg. 5. Jahrg. No. 7. 1851. S. 112). Schmid, (Pogg. Ann. B. 84. S. 501). Rumler, (Pogg. Ann. B. 49. S. 391).

3. POTOSI.

Bolivia. South America.

Described in 1839.

This specimen of meteoric metal was brought from Potosi by M. Juben, a lieutenant in the French navy, and is reported to have been found near that place, though Partsch is inclined to believe it to be from Atacama.

It is highly vesicular, some of the cavities being empty, and others filled with a greenish, vitreous, olivenoid mineral. The metal is difficulty oxydizable, soft, malleable and very tough. The mass is now in the Museum at Angers in France.

Sp. Gr. = 7,736 Morren.

Analysis.

	Morren.
Iron	90,241
Nickel	9,759
	100,000

Literature. (Chronique Scientifique, a supplement to L'Institut. No. 8. Feb. 24. 1839) and (Pogg. Ann. B. 47. S. 470). Partsch, (D. M. S. 86). Morren, (Phil. Mag. ser. 3. vol. 14. p. 394) and (Neues Jahrb. f. Min. 1840. S. 229).

4. SAXONY.

Steinbach, between Johann Georgenstadt and Eibenstock, Saxony.

Described by Lehmann in 1751.

Another mass of a similar character, and which does not appear to have been detached from any other, was found in the cabinet of von Schönberg of Gotha with this label „A curious piece of native iron, so discovered in the field". This specimen, several pounds in weight, is now in the Ducal Museum at Gotha.

The specimens of a cellular, metallic meteorite, said to be from Norway, in several cabinets, have been shown by Partsch to be from Saxony.

These specimens consist of a vesicular, metallic mass, the cells of which are filled with a mineral resembling chrysolite, and a small quantity of iron pyrites. The metal sometimes sends out into the mineral substance thin, sinuous plates. It exhibits, when etched, Widmannstettian figures, the raised lines running in three directions, in which respect it differs from all other cellular, metallic meteorites. (See Pl. II. Fig. 4). The color of the metal inclines much more togray than that of the masses from Atacama and Krasnojarsk.

The olivenoid mineral is brownish green, granular, somewhat cleavable, and, according to Stromeyer, is a tersilicate of magnesia, while the chrysolite of other meteorites is a simple silicate.

Sp. Gr. of the metal = 7,50, Rumler.

Sp. Gr. of the olivenoid mineral = 3,23, Rumler.

Literature. Lehmann, (Einleitung in einige Theile der Bergwerkswissenschaft, Berlin. 1751. S. 79). (Spicilegium quarundam rerum subterranearum Lipsiae collectarum. Leipzig. 1769). (Verzeichniss der Fossilien in dem zur allgemeinen Oekonomie gewidmeten Gebäude der kaiserl.

Akademie. Wien. 1776). (Gilb. Ann. B. 50. S. 259). Chladni, (U. F. M. S. 325). Partsch, (D. M. S. 91).

5. FORT SINGHUR.

Near Pouna in Deccan, India.

Described by Giraud in 1849. This mass, which had the form of an irregular, three-sided prism with conical terminations, and weighed 31 lbs. 4 oz., was found upon a basaltic mountain, 4500 feet above the sea.

It is exceedingly vesicular, the cavities being filled with an olivenoid substance of a yellowish white color in opaque, earthy masses of the size of a pea. The metallic portion contains several per cent. of nickel.

Sp. Gr. = 4,72—4,80 Giraud.

Literature. Giraud, (Edinb. New Phil. J. vol. 47, p. 53); (Institut. 1849. p. 319); (Pharm. Central-Blatt. 1849, S. 645); (Froriep's Notizen aus d. Natur- u. Heilk. B. 11, S. 254); (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1849. S. 829).

6. BRAHIN.

Junction of the Dnieper and Prypetz, Russia.

Discovered in 1810. Two masses were found weighing together about 200 lbs. Now in the cabinet of the University at Kiew.

This meteorite differs from that of Krasnojarsk in containing a greater number of cavities, and a larger relative quantity of chrysolite, which constitutes more than one half the mass. The metal, when etched, exhibits the same bright, raised borders around the cells,

as that of the Atacama and Pallas meteorites, but they are much narrower.

Analyses.

Laugier.

	a.	b.
Iron	87,35	91,5
Nickel	2,50	1,5
Chromium	0,50	
Magnesium	2,10	2
Silica	6,30	3
Sulphur	1,35	1
	100,60	99,00

Literature. Felix Drzewinsky, (On Meteorites and their probable Origin, (written in Polish). 1825. Wilna. Russia). Partsch, (D. M. S. 90). Laugier, (Mém. du Mus. An. 6); (Schwg. Jr. f. Ch. u. P. B. 43. S. 25); (Ramm. Handw. S. 423).

7. HOMMONEY CREEK.

Near the base of Piagah Mountain, ten miles west of Asheville, Buncombe County. North Carolina. U. S. N. A.

Discovered in 1845. Described by Shepard in 1848. Now in the very fine collection of meteorites, belonging to Prof. Shepard of Amherst College.

The mass, weighed about 27 lbs., was of an irregular, tabular form, resembling „the head of a reptile". The surface was tuberose and jagged, and, upon one side for several square inches, covered with a black, earthy, amygdaloidal crust. The general color was various shades of brown and black. The structure of this meteorite is exceedingly vesicular, especially near the surface, the cavities being from one fourth to one twentieth of a inch in diameter, sometimes distinct,

at others, running together, and, generally, lined with a black powder.

The metal, which is somewhat malleable, exhibits, when etched on polished surfaces, in some places, a dull, gray field with a few bright points, and in others, very minute, yet distinct and beautiful, triangular figures. The hardness is exceedingly variable and seems to be greatest, where the figures are most readily brought to view.

This mass having served for a long time to support the fuel in the fire-place of a farmer's kitchen, it is probable that its original structure and chemical composition have been somewhat changed.

It contains a small quantity of an olivenoid mineral, which, according to Shepard, consists of silica, lime, magnesia and oxyd of iron.

Sp. Gr. = 7,32 Shepard.

Analyses.

	Shepard.	Clark.
Iron	98,19	93,225
Nickel	0,23	0,236
Cobalt	?	
Copper		0,009
Tin		
Manganese		?
Silicon		0,501
Magnesium		?
Phosphorus		?
Sulphur		0,543
Graphite	1,58	4,765
Schreibersite, (Patera)		
Chromium	?	
	100,00	99,369

Literature. (Rep. Am. M. p. 25. 1848); (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—48. S. 1310).

The analysis here given of this meteorite was made from a very hard piece about 3 grams in weight. It was digested in hydrochloric acid until hydrogen gas ceased to be evolved. That, which was generated, possessed an exceedingly disagreable odor, and, being conducted through a solution of silver, produced a slight precipitate of sulphuret. The insoluble residue retained the form of the original fragment, and consisted of brilliant scales of graphite, a black, flocky substance, and a magnetic portion, which under the microscope appeared to be a network of crystalline plates, intersecting each other at angles of about 60° and 120°, exactly resembling the figures exhibited by an etched surface of the mass at this place.

The magnetic portion was fused with carbonate and nitrate of soda. The mass, which was colored by manganese, was then digested in water, and the colorless fluid filtered from the metallic oxyds. This was tested in the usual way with a solution of magnesia and with molybdate of ammonia, and found to contain phosphoric acid. The oxyds were dissolved in hydrochloric acid, and the iron precipitated by ammonia. The filtrate was treated with hydrosulphuret of ammonia, which threw down a black sulphuret, insoluble in dilute hydrochloric acid. The quantity was too small for nearer examination. The plates, which appear to produce the figures in this meteorite, are, therefore, in all probability, the phosphuret of iron and nickel, schreibersite, though present in small quantity and very unequally disseminated through the mass.

A number of brownish particles, harder than glass,

and resembling the granular chrysolite of the Atacama meteorite, were also observed in the insoluble residue.

The solution filtered from the insoluble portion was saturated with sulphureted hydrogen gas, and the light brown precipitate formed, was collected on a filter, washed, roasted and weighed. It was then reduced with soda before blowpipo, and yielded a malleable, metallic globule of a reddish white color, containing copper and tin.

The sour solution filtered from the sulphurets was boiled to expell the excess of sulphureted hydrogen, and the iron oxydized with chlorine gas and precipitated by means of succinate of ammonia. After weighing, the oxyd of iron was fused with carbonate of soda and found to contain phosphoric acid and silica.

The filtrate from the iron was concentrated by evaporation, and treated with a slight excess of sulphuret of hydrogen and ammonium, by which a few milligrams of the sulphurets of cobalt and nickel were precipitated. After the fluid became clear and colorless it was filtered, and the sulphurets roasted and weighed. Tested before the blowpipe the oxyds obtained appeared to contain much more cobalt than nickel.

The solution filtered from the sulphurets was evaporated to dryness, the ammoniacal salts driven off, and a small quantity of magnesia thus detected.

8. BITBURG.

In the Eifel, north of Trier, Prussian Province Niederrhein.

Found in 1805. Described by Col. Gibbs in 1814. Weight 3300 to 3400 lbs. This enormous mass was discovered in repairing a road, and was unfortunately

entirely ruined by being heated and hammered at an iron furnace, with the exception of a few ounces, which are preserved in the cabinets at Vienna, Berlin, Trier and New-Haven. It was sold to the proprietor of the iron works for 12 dollars! (The Agram meteorite weighs 71 lbs. and is valued at 5000 dollars.)

A metallic mass containing, in small quantity and irregularly scattered through it, a light greenish brown, olivenoid substance, which is said to fuse readily and to be a silicate. Polished surfaces of the metal exhibit distinct Widmannstettian figures, when etched. The specimens, which have been subjected to the action of fire and the hammer, often show on polished surfaces traces of the olivenoid mineral, and occasionally in small patches, Widmannstettian figures.

It was found impossible to make any use of this metal, probably in consequence of the large quantity of sulphur, which it contained.

Sp. Gr. = 6,44, and, after being heated, etc., 6,859, Steininger; 6,52, Rammler.

	Analyses.	
	Stromeyer.	John.
Iron . .	81,8 . .	78,82.
Nickel .	11,9 . .	8,10
Cobalt .	1,0 . .	3,00
Manganese	0,2 . .	
Silicon		0,05
Silica		5,50
Sulphur .	5,1 . .	4,50
	100.	99,97

Literature. Gibbs, (Bruce's Am. Min. Journal, vol. 1. 1814). Chladni, (U. F. M. S. 353); (Schw. J. für Ch. u. P. B. 46. S. 385 and 392). Nöggerath, (Schw. J. für Ch. u. P. B. 43. S. 22. 1825). Partsch, (D. M. S. 95).

9. RASGATA.

Near the Salines of Zipaquira, New Grenada, South America.

Discovered in 1810. Described by Rivero and Boussingault in 1823. Weight of smaller mass 45 lbs., of larger, 84 lbs.

A vesicular mass containing cavities of various sizes, which are partly filled with pyrites. It is intersected by zigzag seams, and when etched, exhibits very fine, straight or crooked lines running in various directions, and rarely crossing so as to inclose spaces, and thus to bear a faint resemblance to Widmannstettian figures. The remainder of the surface is covered with slightly raised and brilliant points and short lines. The metal is hard, but quite malleable.

Sp. Gr. = 7,33—7,77, Rumler.

	Analyses.	
	Wöhler.	Riv. and Bouss.
Iron . .	92,35 . .	90,76
Nickel .	6,71 . .	7,87
Cobalt .	0,25	98,63
Phosphorus	0,35	
Schreibersite	0,08	
Chrysolite?	0,11	
Copper .	?	
Tin . .	?	
Sulphur .	?	
	99,85	

Literature. Rivero and Bouss. (Ann. de Ch. et Ph. t. 25, p. 438. 1824). Partsch, (D. M. S. 125).

10. SANTA ROSA.

On an elevation called Tocavita, about one mile from the village Santa Rosa, 60 miles northeast of Bogota, New Granada, South America.

Found in 1810 by Cecelia Corridor. Described by Rivero and Boussingault in 1823. Weight 1575 lbs.; beside which several smaller masses were found in the same vicinity.

Malleable, vesicular metal, resembling that from Rasgata.

Sp. Gr. = 7,30, Rivero and Bouss.

Analysis.

Rivero and Bouss.	
Iron . .	91,23
Nickel .	8,21
Insoluble	0,28
	99,72

Literature. Rivero and Bouss. (Ann. de Ch. et de Ph. t. 25. p. 438. 1824). Partsch, (D. M. S. 145).

11. ZACATECAS.

North of Zacatecas, Mexico.

Described in the Gazeta de Mexico of April 3d, 1792. Said to have weighed about 2000 lbs. and believed by the common people to have been originally a mass of silver, which the proprietor of the mines at Zacatecas had ordered to be set apart as material for the image of a saint, but having altered his mind, the precious metal was transformed to iron.

The metal of this meteorite is mixed with an unusually large quantity of pyrites which appears to be of two species. This is in globular or ellipsoidal masses,

which are often so connected together as to form on polished surfaces a sort of imperfect network. Zigzag seams run through the mass, and on well polished surfaces may be seen fine depressed lines, intersecting each other in various directions, which are rendered more distinct by careful etching. Widmannstettian figures are not to be detected, but the lines, above mentioned, often form rhomboidal spaces. These are covered with points and fine stripes, which are rarely parallel, sometimes irregular, and often radiate from a common center.

Sp. Gr. = 7,55 Rumler; 7,4891, Bergemann.

Analysis.

Bergemann.			
Iron . .	85,084	Nickelif. Iron	= 93,77
Nickel .	9,895	Mag. Pyrites	= 2,27
Cobalt .	0,668	Chrom. Iron	= 1,48
Copper .	0,030	Schreibersite	= 1,65
Magnesium	0,187	Carbon . . .	= 0,49
Carbon .	0,164		99,66
Graphite .	0,334		
Schreibersite	1,646		
Chrom. Iron	1,482		
Sulphur .	0,845		
Manganese	?		
	99,348		

Literature. (Gaceta de Mexico, April 3. 1792). Sonneschmidt, (Beschreibung der vorzüglichsten Bergwerks-Riviere in Mexico. 1804). Chladni, (U. F. M. S. 337). Burkhart, (Aufenthalt und Reisen in Mexico in den Jahren 1825 bis 1834. B. 1. S. 389). Partsch, (D. M. S. 122). Bergemann, (Pogg. Ann. B. 78. S. 406); (Pharm. Cen-

tral-Blatt, 1850. S. 246). Humbolt, (Essai Politique. II. p. 107). (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1849. S. 827).

12. BOHUMILITZ.

Near the castle Bohumilitz in Bohemia, Germany.

Found Sept. 19, 1829, after a heavy rain. Described in 1830. The mass, which weighed 103 lbs. (Bohemian), is preserved in the National Museum at Prague.

This meteorite was covered with a thick crust of limonite, showing that it had been exposed for years, and perhaps centuries, to the oxydizing influence of air and moisture. It is composed of a metallic mass, a large quantity of magnetic pyrites, and an unknown substance, „which is black, not very hard and not graphite." This black mineral occurs in the interior, as well as on the surface of the mass, sometimes in portions nearly an inch in length, and is intimately mixed with finely divided metal and pyrites. These black masses are enclosed in a coating of magnetic pyrites, from the outside of which shoot out into the metallic portion thin plates, which are sometimes branched. The magnetic pyrites is in some places in reniform masses of the size of an almond, and in others, strangely angular with salient and re-entering angles. When tarnished or etched, the metal exhibits great numbers of very distinct and rather wide bands, which occupy most of the surface. Several of these are usually parallel, and run in various directions through the mass. They are intersected by fine lines running in one or two directions, which give an etched surface a peculiar, metallic glitter, when held in the proper manner. (See Pl. III. Fig. 7.)

Sp. Gr. = 7,146 Steinmann; 7,61 — 771 Rumler.

Analyses.

	Steinmann.	Berzelius.	
Iron	94,06	92,473	94,775
Nickel	4,01	5,667	3,812
Cobalt		0,235	0,213
Insoluble	1,12	1,725	2,200
Sulphur	0,81		
	100,00	100,00	100,00

Berzelius dissolved 60 grams of filings from this mass in nitric acid, and found of insoluble, carbonaceous matter 0,679 grms. and of crystalline, magnetic scales 0,777 grms.

The first contained carbon, alumina, silica, iron, nickel, phosphate and chromate of iron.

The second consisted of

Iron	65,867
Nickel	15,008
Silicon	2,037
Carbon	1,422
Phosphorus	14,023
	98,467

This substance, which seems to be a phosphuret of iron and nickel, has since been found in several other meteorites, and named by Patera schreibersite, after von Schreibers.

Literature. Von Holger, (Zeitsch. für Ph. u. M. B. 9. S. 323). Steinmann, (Verhandlungen der Gesellschaft des vaterländischen Museums in Böhmen. 3. April, 1830. S. 15). Berzelius, (K. V. Ac. H. 1832) and (Pogg. Ann. B. 27. S. 118). Partsch, (D. M. S. 117). (Ramm. Handw. S. 424).

On the banks of Bemdego Creek, which falls into the Rio San Francisco, north of Monte Santo, Capitania of Bahia, Brazil, in 10°30′ south lat. and 33°15′ west lon. from San Salvador.

Discovered by Bernardino da Mota Botelho in 1784. Described by A. F. Mornay in 1816. The mass was seven feet long, four feet wide and two feet thick, and weighed 17300 lbs. It possessed magnetic polarity, probably from the effects of the Earth's magnetism, as the fragments do not exhibit this property.

This compact, metallic mass contains small quantities of magnetic pyrites, and probably the undescribed, black mineral, occurring in the Bohumilitz meteorite. When etched or tarnished, it exhibits imperfect Widmannstettian figures resembling those described in the preceding article, though the intersecting lines are less regular, and the bands less distinct. The areas, which in a changing light display a metallic glitter, are more extensive in this meteorite, than in that from Bohumilitz.

Sp. Gr. = 7,48, Rumler; 7,63, Spix.

Analysis.

Wollaston.

Iron	96,
Nickel	4,
	100.

Literature. Mornay, (Phil. Trans. 1816. P. 2). Martius, (Reise in Brasilien, B. 2. S. 736), (Tilloch's Phil. Mag. Dec. 1816. pp. 417, 424), (Gilb. Ann. B. 56. S. 355 u. 369). Isis, 1818. Heft 12). Chladni, (U. F. M. S. 343). Partsch, (D. M. S. 121).

14. CAMBRIA.

Near Lockport. New York. U. S. N. A.

Found in 1818. Described by Silliman Jr. in 1845. Weight 36 lbs.

This mass was of an irregular, elongated form, 18 inches long, and 5½ inches in diameter. When etched on polished surfaces, it exhibits beautiful Widmannstettian figures, the peculiar character of which may be best learned from the figure. (See Pl. II. Fig. 1.)

The crust of hydrated oxyds is unusually thick. It is vesicular, and the cavities are filled with pyrites, which has not been analysed. It appears to be of two species, which differ in solubility and color, the interior of the masses being very soluble and light colored while the outside is exceedingly insoluble and of a yellow color. These nodules of pyrites are surrounded by a light colored ring of amorphous metal, as represented in the figure, and immediately within this may be seen the irregular pieces of the bisulphuret.

Sp. Gr. = 7,5257, Silliman Jr.

Analyses.
Silliman Jr. and Hunt.

	Metal.	Insoluble portion.
Iron	92,583	44,1
Nickel	5,708	24,5
Copper	?	
Arsenic?	?	
Phosphorus		11,4
Silicon?		10
Insoluble	1,400	
	99,991	90,00

Shepard has also detected cobalt in this alloy.

Literature. Silliman Jr., (Am. J. Sc. vol. 48. p. 388. 1845).

and (vol. 2. ser. 2. p. 374. 1846). Shepard, (Rep. Am. M. 1848. p. 28) and (Am. J. Sc. vol. 2. ser. 2. p. 377. 1846); (Pogg. Ann. B. 8. S. 50) and (B. 71. S. 544). (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—8. S. 1310).

15. BLACK MOUNTAIN.

Head of Swannanoah River, eastern line of Buncombe County, North Carolina. U. S. N. A.

Found in 1835, Described by Shepard in 1848.

The specimen in Prof. Shepard's collection weighs 21 oz. and appears to have been detached from a large mass. Its structure is highly crystalline, the laminae, which are about a tenth of an inch in thickness, being arranged parallel to the octahedral faces of a single crystal. Polished or etched surfaces do not exhibit Widmannstettian figures, but only very minute veins of magnetic pyrites, by which the metal is divided up into rounded patches, as if the mass were composed of small metallic globules cemented together by pyrites. A few fine, parallel lines may also be seen. The mass contains several irregular nodules of a plumbaginous? substance, which often inclose large pieces of foliated, magnetic pyrites.

Sp. Gr. = 7,261. Shepard.

Analysis.

	Shepard.
Iron	96,04
Nickel }	2,52
Cobalt }	
Insoluble etc. . . .	1,44
	100,00

Literature. Shepard, (Rep. Am. M. p. 28, 1848); Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—8. S. 1310).

16. COSBY'S CREEK.

On the banks of Cosby's Creek, Cocke County, Tennessee. U. S. N. A.

Described by Troost in 1840.

Two masses of this exceedingly interesting meteorite have been discovered; the first weighing about 2000 lbs. was worked up into various articles at Lary's forge in Sevier County, and the second, which weighed 112 lbs., came into the collection of Dr. Troost at Nashville.

The metal of the second mass was so white, soft and malleable, that the montaineer, who found it, believed it to be silver, and, therefore, demanded for it 1500 dollars. A few fragments of the first mass have also been procured, consisting chiefly of large and perfect octahedral crystals, which were detached from the surface.

With the alloy, which seems to be identical in the two masses, are intermixed a small quantity of magnetic pyrites, and a large amount a mineral supposed to be graphite. The magnetic pyrites is massive, and foliated. Sp. Gr. = 4,454 Shepard. The graphite? is dispersed through the mass in "almond-shaped balls", and in thin layers between the crystalline plates.

According to Prof. Wöhler, the specimens of this meteorite in the Royal Museum at Berlin bear a striking resemblance to those of the mass from Szlanicza.

Literature. Troost, (Am. J. Sc. vol. 38. p. 250. 1840). Shepard, (Am. J. Sc. vol. 43. p. 354. 1842) and (Rep. Am. M. p. 29. 1846). Partsch, (D. M. S. 117). (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—8. S. 1311).

17. TUCUMAN.

In a desert region of the State Tucuman, Argentine Republic. S. A.

Described by Don Miguel Rubin de Celis in 1783, it having been found sometime before by a party of Indian bee-hunters. Weight 30,000 lbs. The enormous specimen of meteoric metal weighing 1400 lbs., in the British Museum, was sent from Buenos Ayres by Sir W. Parish and is believed to be a portion of the mass described by Don Rubin de Celis.

This mass was covered with a crust of metallic oxyds, which on the under side was from four to six inches thick. The metal contains cavities of various sizes, which are more or less filled with magnetic pyrites. Fractured surfaces exhibit a crystalline structure with cleavage parallel to the faces of an octahedron; polished surfaces, fine, depressed lines running in various directions, and etched surfaces, short, raised lines either parallel, or intersecting each other irregularly, presenting sometimes a striped, and sometimes a plumose appearance, like that presented by the surface of crystalline masses of antimony or bismuth. The metal is very malleable, less oxydizable than common iron and closely related in its properties to that of the Senegal meteoric masses.

Sp. Gr. = 7,54—7,60, Rumler.

Analysis.

	Howard.
Iron	90
Nickel	10
	100.

Literature. Don Rubin de Celis, (Phil. Trans. 1788. 1. p. 57); (Voigt's Magazin für das Neueste aus der Physik und Naturgeschichte. B. 6. S. 60); (Ann. de Chim. t. 5,

p. 147); (Gilb. Ann. B. 13. S. 317). Howard, (Phil. Trans. 1802. 1. p. 168). Proust, (Jour. de Phys. t. 6. p. 148). Chladni, (U. F. M. S. 341). Partsch, (D. M. S. 128).

18. SENEGAL.

On the Upper Senegal, in the Bambuk and Siratik Countries, Africa.

Made known by Compagnon in 1717.

Vast quantities of meteoric metal appear to lie scattered over the countries above mentioned, several pieces of which have been brought by the negroes to Fort St. Louis at the mouth of the Senegal, and thence forwarded to Europe.

These specimens are compact, metallic masses, with a very slight intermixture of magnetic pyrites. By etching, short, raised lines are brought to view, which are parallel, or intersect each other at various angles, presenting, like the Tucuman meteorite, a striped, or plumose appearance. When deeply etched the surface becomes granular.

Sp. Gr. = 7,72, Rumler.

Analysis.

	Howard.
Iron	95
Nickel	5
	100

Literature. Compagnon, (Allgemeine Reisen zu Wasser und zu Lande, von Ehrmann in Frankfurt am Main. 1791. B. 2. S. 510). Rome de l'Isle, (Crystallographie. t. 3. p. 166). Wallerius, (Mineralogia, 1778. p. 233). (Beiträge zur Länder- und Völkerkunde, Forster u. Sprengel. Th. 1. S. 61). Gelberry, (Fragmens d'un voyage en

Afriqua. Paris. 1802. t. 1 p. 291). Howard, (Phil. Trans. for 1802). Chladni, (U. F. M. S. 333). Partsch, (B. M. S. 180).

19. CAPE OF GOOD HOPE.

Between Sunday and Boschesman's Rivers, Cape Colony, Africa.

Discovered in 1793. Described by Barrow in 1801 and by Van Marum in 1804. The original mass weighed over 300 lbs., of which 171 lbs. was brought to Harlem in Holland and deposited in the Cabinet of Natural History.

Capt. Alexander discovered in 1837 great numbers of metallic masses of meteoric origin, which are dispersed over a large extent of country along the Great Fish River in Cape Colony, and perhaps belong to the same fall with the above.

This mass consisted of a compact metal with a small quantity of finely divided, magnetic pyrites. When etched, it exhibits no Widmannstettian figures, but the surface becomes gray and very finely granular, presenting to view, when held properly, bands of various widths, which are sometimes straight and sometimes crooked. If deeply etched, depressed, curved lines are brought to view in some places, and in others, stellular prominences. Polished surfaces display wide bands, and branching, almost dendritic figures proceeding from the outside towards the center of the mass.

Sp. Gr. = 6,63 — 7,94 Rumler.

Analysis.

	Wehrle.
Iron	85,608
Nickel	12,275
Cobalt	0,887
	98,770

Literature. Barrow, (Account of Travels into the Interior of Southern Africa. London. 1801. p. 226) and (Uebersetzung. S. 279). Van Marum, (Naturkundige Verhandelingen van de Bataafsche Maatschappy der Wetenschapen te Haarlem, Tweede Deels, tweede Stuck. 1804. S. 25). Dankelmann, (Voigt's Mag. für den neuesten Zustand der Naturkunde. B. 10. S. 3); (Tilloch's Phil. Mag. Vol. 25. p. 182); (Götting. gel. Anz. 1816. Nr. 205); (Gilb. Ann. B. 56. S. 191). Chladni, (U. F. M. S. 321). Partsch, (D. M. S. 131).

20. LENARTO.

Near Bartfeld. Hungary.

Discovered in October 1814.

The whole mass weighed 194 lbs. (Austrian), of which 134 is now in the National Museum at Pesth.

The peasants, who found it in a wild, mountainous region, at first, mistook it for silver and of course secreted it till convinced of their error, when they resolved, as the next best thing, to cast a bell from it. The proprietor of the land, Count Kappi, becoming aware of the facts, bought the mass and forwarded it to Pesth, thus fortunately rescuing it from sharing the fate of the Bitburg, and other ruined meteorites.

It possessed an irregular, tabular form, and was „crystallized upon the surface in rhomboidal tables". It was covered with a crust of dark brown, metallic oxyds, and contained three empty cavities.

The metallic portion incloses magnetic pyrites in the form of small grains and lines, as well as in larger, reniform and cylindrical masses. When etched or tarnished, it exhibits very distinct Widmannstettian

figures, which are mostly isosceles triangles. The bands cross at angles of about 77°, 77° and 26°, varying in length from six to fifteen lines, and in breadth from seven to fifteen twelfths of a line. The intercellular spaces are often beautifully hatched (schraffirt). (See Pl. III. Fig. 2.)

Sp. Gr. = 7,73, Rumler, 7,79, Wehrle.

Analyses.

	Clark.	Wehrle.
Iron	90,153	90,883
Nickel	6,553	8,450
Cobalt	0,502	0,665
		99,998
Manganese	0,145	
Copper	0,030	
Tin	0,032	
Sulphur	0,482	
Phosphorus	?	
Insoluble Phosphurets	1,223	
	99,923	

Literature. Tehel, (Gilb. Ann. B. 40. S. 181). Sennowitz, (Schwg. J. B. 12. S. 347) and (Neue Jahrbücher der Berg- und Hüttenkunde. B. 3. S. 465). Tehel, (Hesperus, 1815. Heft 6.) Von Schreibers, (Beiträge. S. 77). Chladni, (U. F. M. S. 329). Wehrle, (Baumg. Zeitschr. B. 3. S. 222. 1835). Partsch, (D. M. S. 108).

Two analyses were made of filings from this meteorite, of which the mean result is given above. For one analysis 5,740 grms. were taken, and for the other 2,074 grms. The method employed was, in general, like that adopted in the analysis of the Hommoney Creek meteorite.

The sulphur was determined as sulphuret of silver, and sulphate of baryta.

The tin and copper were precipitated by sulphureted hydrogen, roasted, reduced with carbonate of soda and borax, and tested, both in the wet and in the dry way.

The iron was precipitated as succinate. In washing the precipitate, a small quantity was dissolved, although the solution had been rendered exceedingly basic before the addition of the neutral succinate of ammonia, and then heated to boiling before filtration. This was probably owing to the presence of phosphoric acid, which appears almost invariably to be formed by the solution of meteoric metal in hydrochloric acid.

The nickel, cobalt and manganese were thrown down by hydrosulphuret of ammonia, and the solution allowed to stand till it became colorless and clear, when it was filtered off and evaporated almost to dryness. A few drops of hydrosulphuret of ammonia now precipitated a small quantity of nickel. The sulphurets were then dissolved in aqua regia, and thrown down by potassa. After weighing, the oxyds were redissolved in hydrochloric acid, reprecipitated by potassa, brought upon a filter and washed. The moist oxyds of nickel and cobalt were then dissolved upon the filter by a mixture of solutions of potassa and Prussic acid, the manganese remaining undissolved. The solution was boiled to expell the excess of Prussic acid and to change the cyanide of cobalt and potassium, to sesquicyanide. The nickel was then precipitated by boiling with freshly prepared oxyd of quicksilver. The cobalt was determined qualitatively by neutralizing the alkaline filtrate with nitric acid, and throwing down the cobalt by means of nitrate of suboxyd of quicksilver; and quantitatively by the loss.

The black, flocky, insoluble residue was digested

in dilut. nitric acid and was completely dissolved with the exception of a few grains of a mineral, which might have been chrysolite; though perhaps only quartz, accidentally mixed with the filings. The solution contained phosphoric acid, iron and nickel.

21. HRASCHINA.

Near Agram, Croatia.

Seen to fall May 26. 6 h. P. M. 1751.

This most interesting meteorite, which for nearly a hundred years was the only one of the metallic class positively known to have fallen from the heavens, was first seen as a brilliant fire-ball passing from west to east through a cloudless sky with a rumbling noise, like that produced by the rapid motion of wagons over a paved road. When almost directly over the village of Hraschina, observed by a great number of persons, it burst with a tremendous explosion into two pieces, and at the same moment became enveloped in a cloud of smoke, which was at first black, and then presented a variety of colors. The two masses are said to have fallen to the earth in the form of „entangled, fiery chains", from which some infer, that they were in a fluid state. The fall was followed by a terrible crash, and a trembling as from an earthquake. The larger fragment, which weighed 71 lbs. (Austrian), made an opening in the earth 18 feet deep and 2 feet wide, while the smaller, of 16 lbs. weight, buried itself in a meadow 2000 paces distant. The ground, where they struck, was burnt and colored greenish. The large mass, together with an official account of the circumstances attending the fall, was presented to the emperor, Francis I., and the empress, Maria Theresa, by

the bishop of Agram, Baron von Klobuschitzky. These are preserved in the Imperial Museum at Vienna; but the smaller mass is missing.

The specimen in Vienna, weighs at present 70 lbs. and has a triangular, tabular form, with one side convex and the other slightly concave. The greatest length is 15½ inches, the breadth 12 inches, and the greatest thickness 3¾ inches. This form could scarcely have resulted from the plastic state of the metal at the time of striking the earth, since, in this case, it would not have penetrated the soil to so great a distance, nor have produced an opening to be expressed by the word „Spalte" (cleft), used in the original description. It has, moreover, a complete crust, in which is enclosed no gravel or earthy substance, as must have been the case, if it had been in a liquid condition. It undoubtedly came to the earth in a glowing state, and revolving rapidly like a circular saw, so as to strike the ground edgewise, and thus penetrate to such an astonishing depth. The chain-like appearance may also be thus very easily explained as a common optical illusion. The surface of the mass presents the usual concavities, though quite irregular in size and form. The crust is brownish black and without luster, with a thickness of about ¼ of a line, though varying on different parts. It is somewhat fibrous in structure, and readily separated from the metal beneath, which then appears smooth and polished. On the convex side of the mass the crust contains numerous fissures, usually about a half an inch in length, though rarely from one, to two inches, and from $\frac{2}{12}$ to $\frac{5}{12}$ of a line in depth, besides which there are a few seams several lines deep. These seams and fissures seem to coincide with the planes of crystallization in the interior of

the mass. On the flat or slightly concave side the crust is very thin and nearly smooth. The compact metallic portion contains occasional intermixtures of magnetic pyrites, and displays on fractured surfaces a crystalline structure. When tarnished or etched, it exhibits most perfectly those characteristic figures, which were first discovered in this meteorite, by von Widmannstätten in Vienna, in 1808. These figures have generally the form of equilateral triangles, and resemble most nearly those of the Elbogen mass, though the bands are somewhat narrower. (See Pl. III. Fig. 3.)

Sp. Gr. = 7,72 — 7,82, Rumler.

Analyses.

	Klaproth.	Wehrle.
Iron	96,6	89,784
Nickel	3,5	8,886
Cobalt		0,667
	100,1	99,337

Literature. Klaproth, (Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper. B. 4. S. 99); (Gilb. Ann. B. 13. S. 339; B. 18. S. 297); (Schwg. J. der Ch. B. 1. Heft 1). Gussmann, (Lythophylaceum Mitisianum. 1785); (Bergbaukunde, B. 2. S. 407). Wehrle, (Baumg. Zeitschr. B. 3. 1835. S. 222). Chladni, (U. F. M. S. 103). Von Schreibers, (Beiträge). Partsch, (D. M. S. 103).

22. ELBOGEN.

Near Carlsbad in Bohemia.

Described by Neumann in Prague in 1811. This mass was for many years preserved in the town-house at Elbogen under the name of „The Enchanted Burgrave", and, therefore, probably fell about the close

of the fourteenth century, when for a few years Elbogen was ruled by burggraves. From the name applied to this meteorite, and the legends concerning it among the common people, it is inferred that a tyrannical burggrave was killed by it, in its fall.

This mass weighed originally 191 lbs., of which 141 lbs. are now in Vienna and 11½ lbs. in Prague. It is described by Chladni as having resembled in form a horse's head. He possessed a pen-knife blade, forged from this metal, which had the appearance of Damascus steel, but was very soft.

Through the alloy, which is cleavable and malleable, but not easy to weld, are dispersed here and there small masses, or thin veins of magnetic pyrites. Polished surfaces, acted on by acids or heat, exhibit very perfect Widmannstettian figures, usually in the form of equilateral triangles. (See Pl. III. Fig. 1.)

Sp. Gr. = 7,74 Rumler, — 7,78 Wehrle.

Analysis.

Metal.		Insoluble.
	Berzelius.	
Iron . . . 88,231	. . . . .	14,17
Nickel . . 8,517	. . . . .	17,72
Cobalt . . 0,762		
Magnesium . 0,279	. . . . .	?
Phosphurets 2,211	Phosphorus .	14,17
Sulphur . . ?		100,00
Manganese . ?		
100,00		

The insoluble phosphurets consisted of metallic scales resembling broken crystals.

Literature. Schaller, (Topographie von Böhmen B. 11 S. 6). (Hesperus, 1812. S. 55). (Gilb. Ann. B. 42. S. 147 and B. 44. S. 103). Chladni, (U. F. M. S. 327). Von Schrei-

bers, (Beiträge. S. 72). Berzelius, (Pogg. Ann. B. 33. S. 1). Wehrle, (Baumg. Zeitschr. B. 3. S. 222). (Der verwünschte Burggraf von Elbogen. Carlsbad. 1834). Partsch, (D. M. S. 100). (Ramm. Handw. S. 422).

23. OTSEGO COUNTY.

State of New York. U. S. N. A.

Found in 1845. Described by Shepard in 1848. This smallest of all known meteorites of the metallic class weighed only 13,5 grams. It was of arc ovoid form, (Pl. I. Fig. 3), and covered with a black crust. When broken by means of a heavy hammer, it was found to possess a foliated-columnar structure, „the individuals radiating from the center to the circumference". The color of a freshly fractured surface is light steel-gray with a slight reddish tinge. Interspersed through the mass are multitudes of very minute spherical globules of magnetic pyrites, which are easily detached, and leave behind cavities with smooth, silver-white walls. A polished surface of the interior, when etched, exhibits „innumerable, closely compacted, silvery lines" intersecting each other in various directions, though rarely forming regular triangles. The globules of pyrites present on such a surface the appearance of black dots.

Analysis.

	Shepard.
Iron	94,57
Copper Nickel Cobalt Tin? Chromium? Sulphur Carbon	5,43
	100,00

Literature. Shepard, (Rep. Am. M. p. 32. 1848); (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—48. S. 1311).

24. NEWBERRY.

State of South Carolina, U. S. N. A.

Described by Shepard in 1850. An irregular ovoidal mass, 31½ inches long, and 29¾ inches in breadth. Weight 117 lbs. The crust is unusually thick and black. The metal is malleable, homogeneous and highly crystalline, and exhibits on etched surfaces Widmannstettian figures resembling those of the Texas mass. It differs from other meteorites in having, over much of an etched surface, „the rather broad, raised spaces situated between the sharp, raised lines, (which spaces are usually dull and black,) completely filled with closely aggregated shining polygonal areas, resembling the top figures at the extremities of basaltic columns." It contains masses, of about an inch in length, of a brilliant pinchbeck-red pyrites, not readily attacked by acids.

Sp. Gr. = 7,10, Shepard.

Analysis.

	Shepard.
Iron . . .	96,000
Nickel . .	3,121
Chromium, Sulphur, Cobalt, Magnesium	Traces
	99,121

Literature. Shepard, (Account of There New American Meteorites, etc. 1850. p. 8); (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1850. S. 825); (Gött. gelehrt. Anz. Febr. 26. 1852); (Am. J. Sc. ser. 2. vol. 10. p. 128).

25. SZLANICZA.

Near Arva, Magura Mountains, Hungary.

Found in 1843. Described by Haidinger in 1844.

This interesting and very peculiar mass of meteoric metal was discovered in digging for iron ore. It was invested in a thick crust of hydrated oxyds, which contained a few crystals of vivianite. It consists of a multitude of small, ellipsoidal globules of metal apparently cemented together by thin veins of pyrites and crystalline plates of schreibersite. The pyrites occurs, also, in small, compact masses. When etched on polished surfaces, this metal displays no Widmannstettian figures, but becomes dull and of a light gray color. The edges of the plates of schreibersite appear upon such surfaces as brilliant lines and bands, arranged without order, and of various dimensions, sometimes being $\frac{1}{2}$ an inch in length and $\frac{1}{12}$ in thickness. (See Pl. III. Fig. 6.)

Analyses.

	Patera.		Loewe.
Iron	89,42		90,471
Nickel			7,324
Cobalt	8,91		
Schreibersite	1,41	Cobalt	1,404
Silicon		Schreibersite	
Carbon		Silicon	
Copper		Carbon	
Sulphur		Sulphur	
	99,44		99,169

Schreibersite, Patera. Magnetic, elastic, bronze-yellow plates. H. 6,6. Sp. Gr. 7,01—722.

Iron	87,20
Nickel	4,24
Phosphorus	7,26
Carbon	?
	98,70

Literature. Haidinger, (Wiener Zeitung. Apr. 17. 1844. and March. 1845). Patera, (Berichte Mit. F. N. in W. B. 3. S. 62 and 70); (Oestr. Blätter für Lit. 1847. No. 169. S. 670 and No. 175. S. 694); (Jahrb. Miner. 1848. S. 698. and 1849. S. 199); (J. pr. Chem. B. 46. S. 183). (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—8. S. 1307).

26. SEELÄSGEN.

Near Schwiebus in Silesia, Austria.

Described by Göppert in 1847.

This mass, which weighed 218 lbs. was of an ovoid form, 14 5/12 inches high, the shortest diameter of the base being 10 8/12 inches and the longest, 12 9/12 inches; the greatest circumference 30 10/12 inches. It was found in ditching a meadow in the village of Seeläsgen, among boulders of primitive rocks at a depth of 14 feet below the surface, and was sold for old iron to a neighboring blacksmith. A person, suspecting it to be of meteoric origin, purchased it for a dollar and a half and after refusing an offer of 135 dollars, finally, sold it to Dr. Schneider for 225. He reserved one half for his own use, and disposed of the other to Krantz, mineral dealer in Bonn, who had it sawn up and obtained for it 1500 dollars. It was covered with a dark brown crust of oxyds, from 1/4 to 5/4 of a line in thickness. The indentations and prominences, usually seen upon such masses, were quite strongly developed upon this specimen. It is highly probable from the appearance of this mass that, like the almost microscopic world of Otsego County, it came to the earth without exploding.

This meteorite consists of a malleable, homogeneous metal, of a light steel-gray color, containing an unusually large quantity of a very insoluble pyrites, which is disseminated through the mass in irregular veins, in long, cylindrical portions and in minute, spherical globules. This pyrites is of a grayish brown color, inclining to bronze-yellow, rarely tarnished pinchbeck-brown or bluish, with a dull metallic luster. The small globules are darker colored, and more compact than the rest, so as to be capable of taking a polish. The streak is grayish black; the cleavage octahedral. Multitudes of zigzag seams run through the mass, sometimes forming cells, the surfaces of which are scoriaceous and jagged, and coated with an earthy substance of a blackish brown color. These cells also contain numerous spherical globules of pyrites, and, according to Partsch, small, isolated masses of metal. Where the cells open on the surface of the mass may be seen numerous arborescent, metallic points, and the black, earthy mineral is apparently changed to hydrated oxyd of iron. The fracture of the metallic portion is finely granular, except in one direction, in which it is exceedingly lamellar. In a single instance in dividing up the mass it was possible to obtain a cleavage at right angles to the laminae so as to form an elongated, prismatoidal cube. Etched surfaces appear rough and granular, exhibiting a few short, fine, depressed, parallel lines, but no Widmannstettian figures. The fine, zigzag seams seen on polished surfaces, are enlarged by the action of acids. When tarnished by heat, the metal presents various shades of blue, with here and there a small spot of red, and on the borders of the veins brownish yellow.

The hardness of this alloy is about 4.

Sp. Gr. = 7,63—7,71, Duflos. 7,7345, Rammels.
Sp. Gr. of pyrites = 4,787, Rammelsberg.

Analyses.

	Duflos.		Rammelsberg.
Iron	90,000		92,327
Nickel	5,308		6,228
Cobalt	0,434		0,667
Manganese	0,912	Tin	?
Copper	0,403		0,049
Silicon	1,157		0,026
Schreibersite / Graphite	0,834		0,183
		Carbon	0,520
Chromium ?		Chromium	?
	98,749		100,000

Rammelsberg infers from his analysis that the pyrites in this meteorite is a simple sulphuret, Fe S.

Composition of pyrites.	Rammels.
Sulphur	33,155
Iron	65,816
Nickel	1,371
Cobalt	1,371
Copper	0,566
Protox. Iron	0,874
Chrom. Iron	1,858
	100,011

The insoluble portion after the separation of the silica and carbon contains according to Rammelsberg,

	(a)		(b)
Iron	59,23		61,13
Nickel	26,78		28,90
Copper	0,78		?
Tin	0,20		?
Phosphorus	6,13		7,93
Sulphur	?		0,26
	93,12		98,22

Literatur: Göppert, (Berichte) M. P. G. in Wien. B. 3. S. 471. 1847). Rammelsberg, (Pogg. Ann. B. 3. B. 14. S. 443). Partsch, (Wien. Acad. Ber. B. 1. S. 153). Schneider und Duflos, (Pogg. Ann. B. 3. B. 14. S. 57 u. 61). Duflos, (Jahrb. Miner. 1848. S. 808); (Pharm. Centr. 1848. S. 428); (Ann. Ch. Pharm. B. 66. S. 260). Glocker, Pogg. Ann. B. 73. S. 329); (J. pr. Chem. B. 42. S. 431); Pharm. Centr. 1848. S. 143). (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1848—9. S. 130).

27. HAUPTMANNSDORF.

Near Braunau in Bohemia.

Fell July 14th, 3h. 45m. A. M. 1847. Described by Deinert in 1847.

At break of day, July 14th, 1847, the inhabitants of Braunau and vicinty were startled by a violent, roaring sound which continued for several minutes. A small, black cloud was observed over the village of Hauptmannsdorf, which suddenly glowed as if on fire and sent out in all directions flashes of lightning. At this moment two fire-balls were seen to fall from the cloud to the earth, and immediately were heard two explosions, like the report of cannon. Some were of opinion that these phenomena were the result of ordinary electrical discharges, but others believed, with more reason, that they were connected with a meteoric fall. It having been reported that lightning had struck in a field near the village, the place was visited and a metallic mass found, which had buried itself to the depth of three feet in the earth, and which six hours after the fall was so warm, that it was impossible to bear the hand upon it. It having been also rumored that a dwelling-house at Ziegelschlag, a half a mile from Braunau,

had been, at the same time, struck by lightning, a careful search was instituted, which resulted in the discovery of the remainder of the exploded meteorite. It had broken through the roof, passed through the chamber, in which the children of the family were sleeping, and buried itself in the side of the house.

With the exception of the Agram and Dickson County masses, this is the only well authenticated instance, in which a metallic meteorite has been observed to fall.

The larger mass, which weighed 42 lbs. 3 oz. (Austrian), was cut up and distributed among the various collections. The smaller one weighed 30 lbs. 8 oz. and is still entire, in possession of the abbot of the monastery at Braunau, who offers it to the highest bidder, proposing to employ the money, paid for it in founding a hospital. Six thousand gulden, about 3000 dollars have been offered.

The larger fragment had the form of an irregular rhombohedron, while the smaller is described as resembling a huge oyster shell. The latter is represented by Fig. 1. Pl. I. Both were covered with more or less regular, hexagonal concavities, which were much deeper and more distinct in the smaller mass. The color was iron-gray, and in the concavities reddish brown from a small quantity of metallic oxyds. The internal structure is, however, most remarkable, and serves to distinguish this meteoric metal, from all other yet known. It is in the highest degree crystalline, so that it may be cleaved in three directions parallel to the faces of a cube almost as easily as galena. A piece from the larger in the Imperial Museum at Vienna weighs four pounds, and is described by Haidinger as being apparently an indi-

vidual crystal. The metal is remarkably homogeneous, and presents to view on etched surfaces three series of fine parallel lines, which intersect each other in the usual manner and appear to coincide with the cleavage planes. (See Pl. II. Fig. 2). It is malleable, very hard and of a light steel-gray color.

Small quantities of magnetic pyrites are dispersed through the mass.

Sp. Gr. = 7,7442. Duflos and Fischer.

Analysis.

	Duflos and Fischer.
Iron	91,392
Nickel	5,547
Cobalt	0,599
Manganese	
Copper	
Arsenic	
Calcium	
Magnesium	
Silicon	2,072
Chromium	100,000
Sulphur	
Phosphorus	
Carbon	
Chlorine	

Literature. Haidinger, (Berichte, M. F. N. in Wien. B. 3. S. 302 and 378. 1847). Beinert, (Der Meteorit von Braunau, Breslau. 1848); (Pogg. Ann. B. 72. S. 170. 1847). Duflos and Fischer, (Pogg. Ann. B. 72. S. 475. 575 u. 580. 1847). Göppert, (Pogg. Ann. R. 3. B. 13. S. 328). Glocker, (Pogg. Ann. R. 3. B. 13. S. 332); Pharm. Centr. 1848. S. 196). Humbolt, (Compt. Rend. t. 25. p. 627). Göppert and Boguslawski, (J. pr. Chem. B. 42. S. 59 u. 428); (Schles. Ztg. 1847. 24. Nov.);

(Haidinger's Berichte, B. 3. S. 493). Weiss, (Berl. Acad. Ber. 1847. S. 391); Neumann, (Oestr. Blätter für Lit. u. Kunst, 1848. S. 26); Jahrb. Miner. 1848. S. 825); (Haiding. Berichte, B. 4. S. 86). Duflos and Fischer, Jahrb. Miner. 1847. S. 853); (Am. J. Sc. ser. 2. vol. 5. p. 338 and vol. 7. p. 171). Fischer, (Pogg. Ann. B. 73. S. 590); (Pharm. Centr. 1848. S. 289): (Jahrb. Miner. 1848. S. 320). (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—8. S. 1300).

28. ASHEVILLE.

Buncombe County, North Carolina, U. S. N. A.

Found in 1839. Described by Shepard in 1839.

A spherical mass of the size of a man's head, discovered on the plantation of Col. Baird.

This mass consists of compact and highly crystalline metal, with a small intermixture of magnetic pyrites. When weathered, it shews a tendency, from its foliated structure, to fall in pieces, often producing thus octahedral, tetrahedral, and rhomboidal forms in great perfection.

Sp. Gr. = 7,90 Rumler.

Analysis.

	Shepard.
Iron	94,5
Nickel	5
Cobalt	?
Silicon	0,3
Magnesium	?
Phosphorus	?
	99,8

Literature. Shepard, (Am. J. Sc. vol. 36. p. 81); (Rep. Am.

M. 1848. p. 24). Partsch, (D. M. S. 116). (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—48. S. 1309).

29. CAILLE.

Near Grasse, Dept. du Var, France.

Discovered to be of meteoric origin and described by Brard in 1828; though it had served as a bench, before the church in Caille for more than 200 years.

This mass consists of a crystalline, cleavable metal, mixed with a small quantity of magnetic pyrites. The figures brought to view by etching are bounded not by straight, but by sinuous, raised lines.

Sp. Gr. = 7,64 Rumler.

Analysis.

	De Luynes.
Iron	82,63
Nickel	17,37
Copper	?
Manganese . . .	?
	100,00

Literature. Partsch, (D. M. S. 115). De Luynes, (Ann. des Mines. t. 5. ser. 4. p. 161).

30. DURANGO.

Mexico.

Described by A. von Humboldt in 1811. Weight 30,000 to 40,000 lbs.

The mass is still in the city of Durango. Only a few small specimens having been detached from it.

This is a compact metallic mass, exceedingly cleavable and inclosing a small quantity of magnetic py-

rites. Very perfect Widmannstettian figures are displayed on etched, or tarnished surfaces. The bands are often so wide and so near together as to leave scarcely any intervening spaces. The cross-bands in the larger spaces are often wavy and interrupted. (See Pl. III. Fig. 4.)

Sp. Gr. = 7,88, Rumler.

Literature. Von Humboldt, (Essai politique sur le royaume de la Nouvelle Espagne. 1. p. 293). Chladni, (U. F. M. S. 337). Partsch, (D. M. S. 112).

31. CLAIBORNE.

On Lime Creek, Clarke County, Alabama. U. S. N. A.

Described by Jackson in 1838. Weight 40 lbs.

This mass was 10 inches long and from 1 to 6 inches wide, and consisted of a metallic portion, which was most intimately mixed with an exceedingly finely divided, insoluble pyrites. Surfaces of this meteorite are not capable of a high polish, and are difficulty attacked by acids. When etched, they exhibit no traces of Widmannstettian figures, but appear somewhat foliated, assume a dark gray color, and are covered with brilliant, raised points and lines of pyrites. This mass is particularly interesting, as the one, in which Jackson first discovered chlorine to be a meteoric element.

Sp. Gr. = 5,7 — 6,5 Jackson — 6,82 Rumler.

Analyses.

Jackson.		Hayes.
Iron . . . 88,500	. . .	83,572
Nickel . . . 24,708	. . .	12,665
Manganese . 3,240		
Sulphur . . 4,000	Pyrites	2,395
Chlorine . . 1,420	. . .	0,907
	Loss .	0,461
99,868		100,000

Literature. Jackson, (Am. J. Sc. vol. 34, p. 332) (L'Institut, No. 267, p. 48); (Am. J. Sc. vol. 48, p. 145). Partsch, (D. M. S. 133). Shepard, (Rep. Am. M. 1848).

32. SCHWETZ.

On the river Weichsel, Prussia.

Found in 1850. Described by G. Rose in 1851. Weight 43 lbs. 4 oz.

This mass was discovered in the spring of 1850 by workmen engaged in excavating a sandhill on the line of the East Railroad. It was uncovered about four feet below the surface, and had the form of a right rectangular prism with rounded edges. It was inclosed in a thin crust of hydrated oxyds, and intersected by two or three seams, so that by means of chisels and hammers it was easily divided into three pieces. The most of it is at present in the Royal Museum at Berlin.

The alloy composing this meteorite incloses a few small masses of magnetic pyrites. When etched, it displays in great perfection the Widmannstettian figures, the whole surface being ornamented by two sets of very long, straight bands an eighth of an inch in width, which cut each other at angles of 60° and 120°, while a third set, much wider and shorter, intersect these somewhat irregularly.

Sp. Gr. = 7,77, Clark.

Analysis.

Rammelsberg.

Metallic portion.		Insoluble portion.	
Iron	93,18	Iron	22,59
Nickel	5,77	Nickel	34,77
Cobalt	1,05	Copper	4,74
Insoluble	0,98	Chromium	3,90
	99,98	Phosphorus	34,13
			100,13

Literature. Rose, (Monatsb. der K. Acad. Wiss. zu Berlin. Feb. 1851) and (Pogg. Ann. B. 83. S. 594). Rammelsberg, (Pogg. Ann. B. 84. S. 153).

33. TEXAS.

Near the head of Trinity River, a few miles west of the Cross Timbers, Texas, Lat. 32° 7′, Lon. 95° 10′ west of London.

Described by Col. Gibbs in 1814. This most interesting specimen is one of a large number of meteoric masses, which are reported to exist at the locality mentioned above. It was obtained by an armed expedition sent out expressly for it, and transported with great difficulty several hundred miles over land to New Orleans; it being supposed at that time to be a mass of native platinum. It was afterwards purchased by Col. Gibbs for about 500 dollars, and, after his death, presented by his widow to Yale College. The mass was of an ovoid form, with the usual indentations, and weighed 1635 lbs. It is now one of the chief ornaments of the splendid mineralogical collection at New Haven.

This meteorite consists of a highly crystalline alloy, with octahedral cleavage, which incloses a few small masses of magnetic pyrites. On etched surfaces is displays the most beautiful Widmannstettian figures, formed by three sets of long, straight, narrow bands. (See Pl. II. Fig. 3.)

Sp. Gr. = 7,82, Rumler.

Analysis.
Silliman Jr. and Hunt.

Iron	90,911
Nickel	8,462
Insoluble Phosphurets	0,500
	99,873

The portion insoluble in hydrochloric acid was found to contain,

Iron	31,2
Nickel	42,8
Phosphorus . . .	4,
Carbon	5,
Antimony? Copper . . .	9,3
	92,3

The deficiency is accounted for by supposing the iron to have been in the state of magnetic oxyd, instead of being metallic, as reckoned.

Literature. Gibbs, (Bruce's. Am. Min. J. vol. 1. pp. 124 and 218). (Am. J. Sc.) Vol. 3. p. 44 (1821). Vol. 8. p. 218 (1824). Vol. 16. p. 217 (1830). Vol. 27. p. 382 (1835). Vol. 33. p. 257 (1838). Vol. 43. p. 358 (1842). Vol. 2. ser. 2. p. 372 (1846). (Medical Repository. New York. 1813. July. p. 88. and Aug. p. 424). (Journal des Mines. Sept. 1812). Chladni, (U. F. M. S. 344). Partsch, (D. M. S. 111). Shepard, (Rep. Am. M. 1848. p. 22).

34. CARTHAGE.

Smith County, Tennessee, U. S. N. A.

Described by Troost in 1846. Weight 200 lbs. This most remarkable specimen was discovered, probably in 1844, and was supposed to be silver, so that it was impossible to obtain any information from the possessor respecting the situation or circumstances in which it was found. It was an oblongi, shapeless mass of a very tough and malleable metal, containing no trace of pyrites. Octahedral crystals, sometimes more

them are inch in height, project from the surface, and the interior is so highly crystalline that it exhibits the most magnificent Widmannstettian figures on merely polished faces. The triangular and rhomboidal areas are often an inch or more in diameter.

It contains nickel.

Literature. Troost, (Am. J. Sc. ser. 2. vol. 2. p. 357. 1846). Shepard, (Rep. Am. M. p. 24).

35. GUILFORD COUNTY.

North Carolina, U. S. N. A.

Found in 1820. Described by Shepard in 1841. Weight 28 lbs.

A compact metallic mass exhibiting, when etched or tarnished on polished surfaces, very perfect Widmannstettian figures.

Literature. Shepard, (Am. J. Sc. vol. 40. p. 369. 1841) and (Rep. Am. M. p. 24). Partsch, (D. M. S. 114).

36. BURLINGTON.

Otsego County, New York, U. S. N. A.

Described by Silliman Jr. in 1844. This interesting mass was ploughed up by a farmer sometime previous to 1819, and weighed originally about 150 lbs. Portions of it were worked up from time to time by the discoverer's blacksmith, till only a piece of about 12 lbs. weight remained, which fortunately fell into the hands of Prof. Hadley of Geneva. This specimen was of a conical form, and, for the most part, covered with the original crust. The internal structure is highly crys-

38. SIERRA BLANCA.

Near Villa nueva de Huaxaquilla, Mexico.

Mentioned in the Gazeta de Mexico in 1784, where it is stated, that masses of native iron weighing 2000 lbs., 3000 lbs. and even more, had been found among these mountains.

A specimen in the Royal Museum at Berlin is said to exhibit, when etched, Widmannstettian figures, similar to those on the Durango mass.

Literature. (Gazeta de Mexico, 1784—5. vol. 1. p. 200). Chladni, (U. F. M. S. 339). Partsch, (D. M. S. 145).

39. SAN JOSE DEL SITIO.

Near Santa Maria de los Charcas, Mexico.

Discovered by Sonneschmidt in the corner of a church-yard in Charcas, partially buried in the earth. The projecting portion was two and a half feet long and one foot in diameter. He was informed that it had been brought from the estate San José del Sitio, where several masses had been found imbedded in a limestone, probably of tufaceous origin.

Literature. Sonneschmidt, (Beschreibung der vorzüglichsten Bergwerks-Reviere in Mexiko. 1804. S. 192 and 288). Chladni, (U. F. M. S. 337). Partsch, (D. M. S. 145).

40. JACKSON COUNTY.

Tennessee, U. S. N. A.

Described by Troost in 1846.

Only 15 oz. of this undoubtedly large mass came into the possession of Prof. Troost, the remainder

being concealed by the discoverer under the impression that it was silver, or some other precious metal. For the same reason it was impossible to ascertain its precise locality, or the circumstances of its discovery. The specimen obtained is a most remarkable one, being an accumulation of large octahedral, and tetrahedral crystals of a soft, malleable metal. It was accompanied by a portion of the crust of hydrated oxyds, which was of a yellowish brown color, and weighed $3\frac{1}{8}$ oz.

Literature. Troost, (Am. J. Sc. vol. 2. ser. 2. p. 557. 1846). Shepard, (Rep. Am. M. p. 24).

41. BABB'S MILL.

Ten miles north of Greenville, Green County, Tennessee, U. S. N. A.

Found in 1842. Described by Troost in 1845. Two fragments of this meteorite were discovered, the one weighing 12, and the other, about 6 lbs. The larger was heated and divided into several pieces. It exhibited, when broken, a finely crystalline structure, and was very tough and malleable. The smaller mass, now in the possession of Prof. Shepard, is in its original condition, having the usual indented surface, and a yellowish brown crust. It is close-grained and perfectly compact; susceptible of a very high polish, and of a lighter color than steel. When etched, it does not exhibit Widmannstettian figures, but only a few patches of very minute, whitish dots, scattered irregularly over the surface.

Sp. Gr. = 7,548, Shepard; 7,839, Clark.

	Troost.	Shepard.	Clark.
Iron	87,58	85,30	80,594
Nickel	12,42	14,70	17,404
Cobalt			2,037
Manganese			?
Insoluble Phosphurets			0,124
Silicon			?
Magnesium		?	?
Calcium		?	
Aluminium		?	
	100,00	100,00	99,859

The third analysis given above is the mean of two which were made of about 1,5 grm. each of filings. The iron was precipitated as succinate, and the nickel and cobalt separated, in the first, by the method of Laugier, and in the second, by that of Liebig. The oxyd of iron, after weighing, was found to contain phosphoric acid and silica.

Literature. Troost, (Am. J. Sc. vol. 49. p. 342. 1845). Shepard, (Rep. Am. M. p. 21); (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—8. S. 1309).

42. CHESTERVILLE.

Chester County, South Carolina, U. S. N. A.

Described by Shepard in 1849.

This mass, which was ploughed up about seven miles from Chesterville, weighed originally 36 lbs., but was unfortunately mostly forged, before its meteoric character became known. Besides the Widmannatettian

figures exhibited on etched surfaces, are characters resembling Chinese letters, mistous bands, etc., by which this alloy may be distinguished from that of other meteorites. The metal is compact and malleable, and contains small quantities of pyrites and graphite.

Sp. Gr. = 7,818, Clark.

Analysis.

Shepard.

Iron	95,
Nickel	5,
Cobalt	?
Chromium	?
	100,00

Literature. Shepard, (Am. J. Sc. ser. 2, vol. 7. p. 449); (Froriep's Berichte aus d. Natur- und Heilkunde, 1850. Nr. 77); (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1849. S. 828).

43. MURFREESBORO'.

Rutherford County, Tennessee, U. S. N. A.

Described by Troost in 1849.

This mass weighed 19 lbs., was of an ovoid form, and covered with a crust of hydrated oxyds two millimeters in thickness. Like most of the meteoric masses found in Tennessee it was for a long time concealed by the discoverer under the impression that it was composed, in part at least, of some precious metal. It exhibits most distinctly on etched surfaces Widmannstettian figures, of rhomboidal and triangular forms. The metal is of an iron-gray color, very malleable, and of crystalline fracture. With the exception of two small cavities $^2/_{10}$ and $^1/_{10}$ of an inch in diameter, and a small mass of pyrites of a similar size, the mass

appears to be compact and homogeneous. The greater part of it is now in the British Museum in London.

Analysis.

	Troost.
Iron	96,60
Nickel	2,40
Residue	1,00
	100,00

Literature. Troost, (Am. J. Sc. ser. 2. vol. 5. p. 351); (Pharmaceutisches Central-Blatt. 1848. S. 844); (Jahresbericht, Liebig und Kopp. 1849. S. 1314).

44. DE KALB COUNTY.

Tennessee, U. S. N. A.

Described by Troost in 1845. Weight 36 lbs.

Of a coarsely crystalline structure, exhibiting on merely polished surfaces very regular Widmannstettian figures, formed by the edges of plates of a silver-white alloy, which are apparently arranged parallel to the faces of an octahedron. Masses of a black mineral supposed to be graphite are dispersed through the metal, the largest being 4/5 of an inch in diameter.

Literature. Troost, (Am. J. Sc. vol. 49. p. 341). Shepard, (Rep. Am. M. p. 24).

45. CHARLOTTE.

Dickson County, Tennessee, U. S. N. A.

Fell July 31st or August 1st, between 2 and 3 o'clock, P. M., 1835. Described by Troost in 1845. Weight 9 lbs.

This meteorite was heard to explode and seen to fall by several persons, by whom it was soon after found. The horse of a man, who was ploughing near where it fell, was so frightened by the explosion, etc. as to become unmanageable and run about the field dragging the plough after him. This is the second metallic mass of meteoric origin, the fall of which has been observed. It was a reniform mass, with one side convex and the other slightly concave, and of a closely crystalline structure. The external surface resembled smooth cast-iron, but when viewed through a powerful magnifying glass presented a net-work of equilateral triangles, formed by the crossing of thin plates at angles of 60° and 120°. (See Pl. I. Fig. 2.)

Literature. Troost, (Am. J. Sc. vol. 49. p. 337); (Pogg. Ann. R. 3. B. 12. S. 580). Shepard, (Rep. Am. M. p. 22).

46. SMITHLAND.

Livingston County, Tennessee, U. S. N. A.

Described by Troost in 1846.

Many years ago a specimen of this mass was brought to Prof. Troost for analysis, the owner wishing to know how much silver it contained. On being assured that it was chiefly iron, and contained no more noble metal, he became offended, as usual in such cases, and departed without giving any information respecting the locality, quantity, etc. Several years after, another individual handed a second piece of the metal, with a similar inquiry, to the Professor; but refused to disclose anything more, than the fact, that there was an abundance of it. In 1845, a third person, Col. Player, shewed him a specimen of the mass, and in-

formed him, that he intended to purchase the land on which it was found, as the "ore" was very fine, and could be forged in its natural state. Upon being told that it was of meteoric origin, and that he would probably find, by inquiry, that but one or two pieces had been discovered, the Colonel investigated the affair, and learned that only one mass had been seen, and that this had been nearly all worked up by a blacksmith. Eight or ten lbs. however were found in its original condition, having a fine granular texture like steel, which it very much resembles in its other properties. It exhibits no Widmannstettian figures when etched, though containing about 10 per cent. of nickel.

Literature. Troost, Am. J. Sc. vol. 2. ser. 2. p. 357, 1846). Shepard, (Rep. Am. M. p. 22).

47. GRAYSON COUNTY.

Virginia, U. S. N. A.

Described by Rogers in 1842. Contains 6,15 per cent. of nickel.

Literature. J. W. Rogers, (Am. Sc. vol. 43. p. 169. 1842). Shepard, (Rep. Am. M. p. 34).

48. ROANOKE COUNTY.

Virginia, U. S. N. A.

Described by Rogers in 1842. Contains chlorine.

Literature. W. B. Rogers, (Am. J. Sc. vol. 43. p. 169, 184). Shepard, (Rep. Am. M. p. 34).

49. [illegible]

From an Indian village in the state Oaxaca, Mexico.

Described by Partsch in 1843. Brought from Mexico by Baron Karawinsky of Munich.

The metal is compact, and exhibits on etched surfaces crooked bands, the crystalline structure having been apparently distorted by hammering.

Sp. Gr. = 7,38, Rumler.

Literature. Partsch, (D. M. S. 134).

50. GREENLAND.

Sowallik, on the north coast of Baffin's Bay, Lat. 76°22', Lon. 58° west from Greenwich.

Described by Capt. Ross in 1819.

The attention of the Captain was attracted to this meteoric metal by the fact that the Esquimaux of the coast used implements of iron. Upon inquiry he learned that they procured the material from a large mass of native metal lying about 30 miles inland, near which they informed him was a huge stone containing globules of metallic iron. It is very malleable, silver-white and not easily oxydized. It contains nickel, pyrites, and a black, unknown mineral; and, when etched, exhibits fine crooked bands, the original structure having been distorted by hammering.

Sp. Gr. = 7,23, Rumler.

Contains 3 per cent. of nickel. (Brande).

Literature. (Journal of Science and The Arts. London. vol. 6. p. 369). Chladni, (U. F. M. S. 345). Partsch, (D. M. S. 135).

51. PETROPAWLOWSK.

In the gold washings of Petropawlowsk, among the Altai Mountains, Siberia. Lat. 57°7′, Lon. 85°7′ east from Paris.

Described by Sokolowskji in 1841.

Several small specimens of meteoric metal have been found at the depth of 31,5 feet below the surface. The largest was of irregular form, coated with a crust of hydrated oxyds, and weighed 17½ lbs.

Sp. Gr. = 7,76, Sokolowskji.

Analysis.

	Sokolowskji.
Iron	97,29
Nickel	2,07
	99,36

Literature. Sokolowskji, (Erman's Archiv für wissenschaftliche Kunde von Russland. 1841. 1. S. 314—320); (Neues Jahrbuch für Min. p. 106. 1845); (Gorny Jurnal. Juli. 1841); (Pogg. Ann. B. 50. 1844. S. 676). Partsch, (D. M. S. 144).

52. ALASEJ MOUNTAINS.

Siberia.

Large quantities of excellent iron are said to be found among these mountains, and to be employed by the natives in the manufacture of knives, wedges, etc.

Literature. Wrangel, (Reise längst der Nordküste von Sibirien, und auf dem Eismeere. Berlin. 1839. B. 1. S. 175). Partsch, (D. M. S. 144).

53. COUNTY DOWN.

Ireland.

Fell August 10. 5 h. P. M. 1846.

Described by Shepard in 1851.

Seen to fall and picked up by one Gibbon. The metal is malleable, homogeneous, and somewhat vesicular. The crust is thick, sometimes a third of an inch, and consists of hydrated oxyd of iron with vivianite. Chlorid of iron deliquesces from the mass in moist air. It exhibits no Widmannstettian figures, and contains no nickel, cobalt or sulphur.

If well authenticated, this would be the fourth instance on record, in which the fall of a metallic meteorite has been observed; but the vagueness of the account given and the character of the crust render this case doubtful.

Literature. Shepard, (Proceedings of Am. Assoc. 1851. p. 331); (Am. J. Sc. ser. 2. vol. 11. p. 37); (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1850. S. 823).

54. SCRIBA.

Oswego County, New York, U. S. N. A.

Described by Shepard in 1841.

This mass, which is of an irregular, flattened form, and weighs 8 lbs., was found in the forest by a collier. It resembles in almost every respect the Walker County mass, and is, therefore, believed by Shepard to be of meteoric origin though exhibiting no Widmannstettian figures and containing no nickel or cobalt.

Analysis.

	Shepard.
Iron	99,66
Silicon	00,20
Calcium	0,09
Aluminium	?
	99,95

Literature. Shepard, (Am. J. Sc. vol. 40. p. 366—1841); Rep. Am. M. p. 20); (Neues Jahrbuch für Min. 1841. S. 698); (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—48. S. 1008).

55. WALKER COUNTY.
Alabama, U. S. N. A.

Found in 1832. Described by Troost in 1845.

This mass was of an ovoid form and weighed 165 lbs. It was without any abrupt prominences or depressions, and was covered with a smooth, black crust. The larger end was buried in the earth, leaving a portion of the smaller projecting above it. A hunter, stopping to rest in the forest far from any settlement, accidentally set his foot upon it, when its unusual appearance induced him to examine it more closely, and finally to remove it to his house. When etched, this metal does not exhibit Widmannstettian figures, but only a few bright, angular dots and lines. The fracture is, nevertheless, „very crystalline, exhibiting, when broken, triangular laminae, some of which are about ⅛ of an inch long".

Sp. Gr. = 7,265, Shepard.

Analysis.

	Shepard.
Iron	99,98
Calcium	?
Magnesium	?
Aluminium	?
	99,98

This mass also probably contains chlorine.

Literature. Troost, (Am. J. Sc. vol. 49. p. 344. 1845). Shepard, (Rep. Am. M. p. 19); (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—48. S. 1308).

56. RANDOLPH COUNTY.
North Carolina, U. S. N. A.

Described by Olmsted in 1822.

This mass weighed originally about 2 lbs., and was for a long time supposed to be terrestrial native iron. Shepard first suspected it to be of meteoric origin. „It is distinctly foliated, the laminae being thin and much interlaced; and resembles in color and luster mispickel. When etched, it presents very fine, almost invisible, feathery lines much resembling hoar frost on a window-pane. Hardness equal to that of the best tempered steel. Said to contain cobalt and silicon? in minute quantity".

Sp. Gr. = 7,618, Shepard.

Literature. Olmsted, (Am. J. Sc. vol. 5. p. 262. 1822). Shepard, (Am. J. Sc. vol. 17. p. 140. 1830); (Rep. Am. p. 31); (Jahresbericht, Liebig u. Kopp. 1847—48. S. 1311).

57. BEDFORD COUNTY.

Pennsylvania, U. S. N. A.

Described as native iron in 1828. Weight a few ounces.

From its close resemblance to the Randolph County specimen in color, luster, hardness and structure, Shepard is inclined to consider it as meteoric.

Sp. Gr. = 6,015, Shepard.

Literature. (Am. J. Sc. vol. 14. p. 183. 1828). Shepard, (Rep. Am. M. p. 32).

58. PITTSBURGH.

Pennsylvania, U. S. N. A.

Sp. Gr. = 7,38, Shepard.

Literature. Shepard, (Proc. Am. Assoc. 1851. p. 334).

(Am. J. Sc. ser. 2. vol. 11. p. 40); (Jahresbericht, 1850. S. 826).

59. SALT RIVER.

Kentucky, U. S. N. A.

Sp. Gr. = 6,835, Shepard.

Literature. Shepard, (Proc. Am. Assoc. 1851. p. 334); (Am. J. Sc. ser. 2. vol. 11. p. 40); (Jahresbericht, 1850. S. 826).

60. LOCALITY UNKNOWN.

Prof. Wöhler has recently described a specimen of remarkable meteoric metal, which he found without a label among the minerals of his illustrious predecessor, Stromeyer. It was of an irregular, tabular form, about ½ an inch in thickness and weighed 2 oz. The surface was even, oxydized, and did not show distinct marks of having been detached from a larger mass. Etched surfaces display no Widmannstettian figures, but, one or two series of parallel, raised lines, and, when held in the sunshine, a beautiful, metallic glitter, like aventurine felspar. When viewed under a magnifying power of 45, this glittering is seen to be produced by numerous quadrangular prisms of phosphuret of iron and nickel, which are all parallel, and so arranged as to present similar faces to the light. They cross the lines mentioned above at angles of about 45° and 135°. Under a magnifying power of 80, brownish green, crystalline particles of an olivenoid mineral may be seen projecting from an etched surface. Several irregular, elongated, metallic nodules, about ½ an inch in length and ⅛ in thickness, are to be observed on a polished

surface, the raised, parallel lines upon which do not correspond to those on other parts of the mass.

Sp. Gr. = 7,547, Clark.

Analysis.

	Manross.
Iron	92,33
Nickel, Cobalt	7,38
Tin	0,03
Phosphuret of Iron and Nickel	0,42
	100,16

Literature. Wöhler, (Nachrichten von der G. A. Universität und der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Nr. 1. Jan. 26. 1852).

INDEX.

	Page		Page
Agram	42	Chester Co.	66
Alasej Mts.	72	Chesterville	66
Arva	48	Claiborne	57
Asheville	55	Clarke Co.	57
Atacama	17	Cocke Co.	35
Babb's Mill	65	Cosby's Creek	35
Bahia	32	County Down	72
Bedford Co.	75	Davis's Straits	71
Bemdego Creek	32	De Kalb Co.	68
Bitburg	25	Dickson Co.	68
Black Mt.	34	Durango	56
Bohumilitz	30	Elbogen	44
Brahin	21	Fort Singhur	21
Braunau	52	Grasse	56
Brazil	32	Grayson Co.	70
Buncombe Co.	34. 55	Great Fish River	38
Burlington	61	Green Co.	65
Caille	56	Greenland	71
Cambria	33	Greenville	65
Cape of Good Hope	38	Grimma	20
Cape Iron	38	Guilford Co.	61
Carthage	60	Hauptmannsdorf	52
Charcas	64	Hommoney Creek	22
Charlotte	68	Hraschina	42

	Page		Page
Ireland	72	Ruff's Mt.	47
Jackson Co.	64	Rutherford Co.	67
Krasnojarsk	15	Salt River	76
Lake Laesgen	49	Santa Rosa	28
Lenarto	39	San Jose del Sitio	64
Livingston Co.	69	Saxony	20
Lockport	33	Schwetz	58
Louisiana	59	Scriba	73
Murfreesboro	67	Seeläsgen	49
Naunhof	20	Senegal	37
Newberry	47	Siberia	15
Niagara Co.	33	Sierra Blanca	64
Norway	20	Singhur	21
Oaxaca	71	Smith Co.	60
Oswego Co.	73	Smithland	69
Otsego Co.	46. 61	Steinbach	20
Otumpa	36	Szlanicza	48
Pallas Iron	15	Texas	59
Petropawlowsk	72	Tocavita	28
Pittsburgh	75	Toluca	63
Potosi	19	Tucuman	36
Randolph Co.	74	Unknown	76
Rasgata	27	Walker Co.	74
Red River	59	Xiquipilco	63
Roanoke Co.	70	Zacatecas	28

ERRATA.

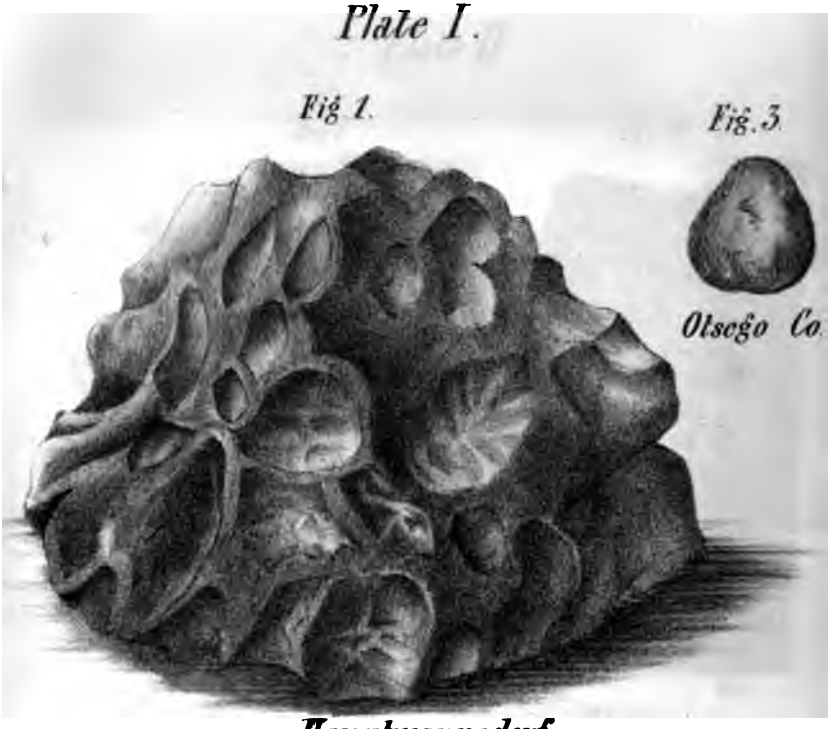
Page 8, line 20, for *neighor*, read *neighbor*.
„ 15, „ 11, for *Moscow*, read *Moscow*.
„ 20, „ 19, for *togray*, read *to gray*.
„ 30, „ 4 from bottom, for *an*, read *are*.
„ 31, lines 4 and 5, for *grms.*, read *grm*.
„ 38, line 9, for *numkers*, read *numbers*.
„ 44, „ 3 from bottom, for *housc*, read *house*.
„ 47, „ 3 „ „ for *There*, read *Three*.
„ 60, „ 3 „ „ for *oblongi*, read *oblong*.

NB. The mistakes arising from the omission or misuse of punctuation marks are not deemed sufficiently important to have a place among the errata.

Plate I.

Fig 1.

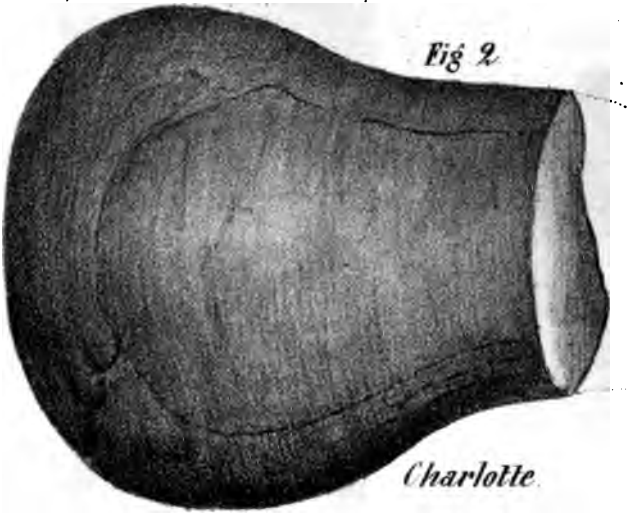
Fig. 3.



Otsego Co.

Hauptmannsdorf.

Fig 2.



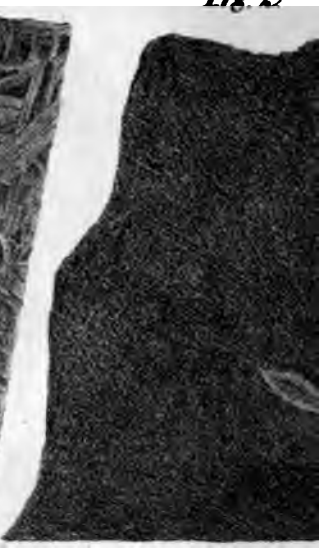
Charlotte

Plate II.

Fig. 1.

Cambria.

Fig. 2.



Hauptmannsdorf.

Fig. 3.

Texas.

Fig. 4.

Saxony.

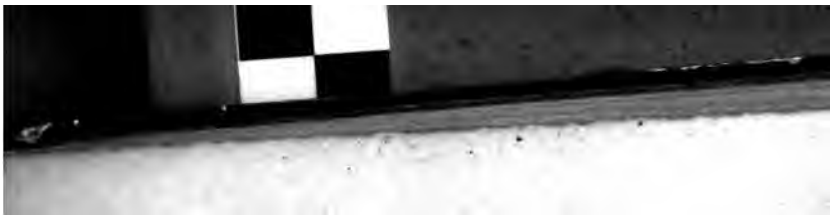


Plate III.

Fig. 1.

Elbogen

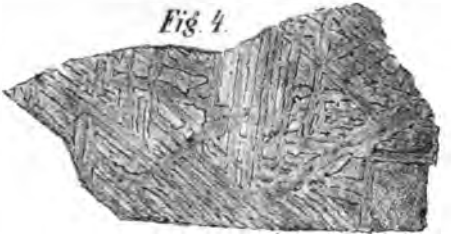
Fig. 2.

Lenarto

Fig. 3.

Hraschina

Fig. 4.



Durango

Fig. 5 (a).

Fig. 5 (b).

Xiquipilco

Fig. 6.

Szlanicza.

Fig. 7.

Bohumilitz

Versuche

über

die Gewinnung des Tellurs

aus den

Siebenbürgischen Golderzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

R. Bender

aus Coblenz.

Göttingen,

gedruckt in der Universitäts-Buchdruckerei von E. A. Huth.

1852.

Das Tellur, einer der merkwürdigsten Grundstoffe, kommt nur so sparsam vor, dass es bis jetzt nicht in solchen Mengen zu erhalten war, wie sie zu ausgedehntern Forschungen über seine Verbindungsverhältnisse nothwendig sind. Am reichlichsten findet es sich noch in Begleitung von Gold und Silber in Siebenbürgen; allein bei der Gewinnung dieser edlen Metalle nahm man bis jetzt auf das Tellur, weil man keine technische Anwendung davon zu machen weiss, keine Rücksicht und liess es unbenutzt verloren gehen. In Betracht des grossen wissenschaftlichen Interesses, welches es darbietet, war es aber höchst wünschenswerth, dass es bei dieser Gelegenheit für die Wissenschaft erhalten und den Chemikern zugänglicher gemacht werde. Auf eine desfalls gemachte Vorstellung des Prof. Woehler bei der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien veranlasste diese bei dem Kaiserl. Ministerium die Verfügung, dass der Schliech der Siebenbürger Tellurerze an solche, die es wünschen, auf jedesmalige specielle Verwendung der Akademie, an die man sich deshalb zu wenden hat, für den Werth ihres Gold- und Silbergehalts verkauft werden kann, sodass also der Käufer die Ausziehungskosten abgerechnet, das daraus dargestellte Tellur gratis bekommt. Es wurde nun von Interesse, eine Methode ausfindig zu machen, nach welcher am vortheilhaftesten aus diesem Tellurschliech neben den edlen Metallen des Tellur gewonnen werden kann. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Woehler und unter dessen Leitung habe ich hierüber eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate ich in dem Folgenden mittheilen will. Zuvor aber sei es mir erlaubt, über die Geschichte, das Vorkommen und über die technische Verarbeitung seiner Erze einige Bemerkungen vorauszuschicken.

Die siebenbürgischen Tellurerze sind schon seit alten Zeiten unter dem Namen der Weiss- und Graugolderze bekannt.

Ueber die Natur des in diesen Erzen neben Gold und Silber enthaltenen metallischen Körpers hatten die Mineralogen und Chemiker des vorigen Jahrhunderts sich nicht vereinigen können, und einige es für Wismuth, andere für Antimon gehalten. Um die Wahrheit auszumitteln, unterwarf Müller v. Reichenstein im Jahre 1782 es einer chemischen Bearbeitung, deren ausführliche Beschreibung in den physikalischen Arbeiten der einträchtigen Freunde in Wien enthalten ist. Da aber deren Resultate weder auf Wismuth noch auf Antimon deuten wollten, so sah sich Müller von Reichenstein veranlasst, darin ein neues Metall zu vermuthen. Er überliess jedoch die Prüfung dieser Vermuthung, oder die Entscheidung der Frage, ob dieses problematische Erz wirklich ein besonderes Metall enthalte, dem berühmten Torbern Bergmann. Allein auch dieser löste die Frage nicht ganz; seine Aeusserungen bestanden bloss darin, dass seine damit angestellten Versuche ihm zwar gezeigt hätten, dieser Metallkörper sei von anderer Natur als Antimon, dass er aber nicht wage, darüber ein bestimmtes Urtheil zu fällen. *)

Klaproth veröffentlichte zuerst im Jahre 1798, durch Müller von Reichenstein mit dem erforderlichen Material versehen, Analysen von siebenbürgischen Golderzen, er bestätigte die Entdeckung und nannte das darin enthaltene neue Metall Tellur. Zu den vielen und ausgezeichneten Arbeiten, welche die Chemie Berzelius zu verdanken hat, gehört auch die über das Tellur. Er stellte zuerst diesen interessanten Körper in reinem Zustande dar, er lehrte uns seine Eigenschaften und Verbindungen kennen, kurz, seinen Untersuchungen verdanken wir fast Alles, was bis jetzt über diesen seltenen Elementarstoff bekannt ist.

Das Tellur gehört zu denjenigen Elementen, bei welchen man zweifelhaft sein könnte, ob sie in die Klasse der Metalle oder Metalloide gestellt werden sollen. Dasselbe ist mit physikalischen Eigenschaften begabt, welche die Metalle im Allgemeinen charakterisiren, daher es früher allgemein zu den Metallen gerechnet wurde; durch seine chemischen Eigenschaften

*) Klaproth's Beiträge zur chem. Kenntniss der Mineralkörper. Bd. 3. p. 1.

schliesst es sich indess der Gruppe der Metalloide und zunächst gleich dem Selen und Schwefel an, und muss ebenso wie Antimon und Arsen zu den Metalloiden gezählt werden.

Das Tellur ist von zinnweisser Farbe und besitzt bedeutenden Metallglanz. In grösseren Massen geschmolzen und langsam erkalten gelassen, erhält man es in Krystallen, deren Form ein Rhomboeder ist, nach G. Rose mit Winkeln von 85 bis 86°. Die Spaltbarkeit fand Hausmann ausgezeichnet nach den Seitenflächen eines regulär sechsseitigen Prismas. Wird Tellur in einem Strom Wasserstoffgas erhitzt, so sublimirt es in Form von stark glänzenden, platten, etwas elastischen Nadeln, deren Form von Hausmann und G. Rose bestimmt ist. Wird Tellur aus Auflösungen in metallischem Zustande abgeschieden, so besitzt es eine grauschwarze Farbe.

Das specifische Gewicht desselben beträgt nach Klaproth's Untersuchungen 6,115, nach Berzelius, der es hierzu in ganz reinem Zustande anwandte, ist es 6,2445.

Das Tellur ist spröde und lässt sich leicht pulvern, es ist ein schlechter Leiter der Electricität und Wärme. Der Schmelzpunkt ist etwas höher als der des Bleies, etwas niedriger als der des Antimons. Beim Erkalten zieht es sich stark zusammen. Es siedet erst in starker Rothglühhitze und verwandelt sich in einen gelben Dampf von der Farbe des Chlorgases. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich, brennt mit bläulich-grüner Flamme und stösst einen dicken, weissen Rauch von telluriger Säure aus, welcher nur schwach säuerlich riecht, aber bei Anwendung von selenhaltigem Tellur einen Rettiggeruch hat, — ein Umstand, der bekanntlich die Entdeckung des Selens veranlasste. Wird Tellur in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre erhitzt, so setzt sich der Rauch mit grünlich-weisser Farbe innerhalb der Glasröhre an, und ändert sich bei starkem Erhitzen vollständig in tellurige Säure um, die zu klaren, durchsichtigen Tröpfchen schmilzt. Auf Kohle erhitzt, bildet sich auf derselben ein weisser Beschlag von telluriger Säure, welcher, wenn die Reductionsflamme auf ihn gerichtet wird, mit grünem Scheine verschwindet.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs wandte Berzelius ein vollkommen reines Tellur an; dieses wurde zu einem feinen Pulver gerieben, nach dem Trock-

nen auf der Sandkapelle gewogen, in einem gewogenen Platintiegel erst mit etwas Wasser und dann mit Salpetersäure vermischt und endlich im Wasserbade erhitzt, mit Auflegung eines Uhrglases, dessen convexe Seite nach unten gekehrt war. Nachdem das Tellur sich oxydirt und die Masse eine weisse Farbe angenommen hatte, wurde die Abdunstung mit aufgelegtem Papier im Wasserbade bis zur vollkommenen Trockenheit fortgesetzt. Die Salpetersäure verdampfte dabei so vollkommen, dass die Masse bei stärkerer Erhitzung nicht mehr ganz ein halbes Procent an Gewicht verlor. Die trockene Masse war schneeweiss, ein kleiner Ring von derselben auf der Innenseite des Tiegels aber citronengelb. Bei stärkerm Erhitzen verschwand die gelbe Farbe und hinterliess ein vollkommen weisses Oxyd, während eine geringe Menge salpetrige Säure sich entwickelte. Das Telluroxyd wurde dabei nicht bis zum Glühen und immer mit aufgelegtem Deckel erhitzt, sodass folglich kein Verlust durch Verdunstung desselben entstehen konnte. Berzelius, welcher in dieser Art mehrere Versuche anstellte, ermittelte das Atomgewicht des Tellurs zu 801,76*).

Mit den meisten andern Grundstoffen geht das Tellur Verbindungen ein. Von denen mit Sauerstoff kennen wir bis jetzt zwei, die tellurige Säure oder Telluroxyd und die Tellursäure; es ist indess höchst wahrscheinlich, dass noch eine dritte Oxydationsstufe, ein Tellursuboxyd existirt, doch ist es noch nicht gelungen, diese isolirt darzustellen. Mit Wasserstoff geht das Tellur eine Verbindung ein und bildet den Tellurwasserstoff. Mit Chlor kennen wir zwei Verbindungen, Tellurchlorür und Tellurchlorid. Ebenso zwei Verbindungen mit Brom und Jod, die den Chlorverbindungen proportional zusammengesetzt sind. Mit Fluor gelang es Berzelius nur das Tellurfluorid darzustellen. Schwefel und Tellur lassen sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen, von bestimmten Verbindungen sind uns ein zweifach und dreifach Schwefeltellur bekannt. Kalium und Tellur verbinden sich unter Feuererscheinung; die Verbindung entsteht auch, wie das Schwefelkalium, durch Erhitzen von Tellur mit kohlensaurem Kali und Kohle. Das Tellurkalium ist mit tiefpurpurrother Farbe in Wasser löslich.

*) Poggendorf's Annalen der Ch. u. Ph. Bd. 32. p. 14.

Telluraluminium und Tellurberyllium erhält man durch Zusammenschmelzen beider Metalle. Ebenso Tellurzink, Tellurzinn und Tellureisen, wenn man die tellurigsauren Salze mit Wasserstoff reducirt. Verbindungen von Tellur mit Blei, Wismuth, Silber und Gold kommen in der Natur vor.

Auch in die organische Zusammensetzung kann das Tellur als Element eingehen. Mit dem Radikal des Aethyloxydes bildet es das Telluräthyl, ein rothgelbes, äusserst übelriechendes Liquidum, welches sich selbst wie ein organisches Radikal verhält und sowohl mit Sauerstoff als mit Chlor Verbindungen einzugehen fähig ist.

Die Mineralien, in welchen man Tellur gefunden hat, sind folgende:

1) Gediegen Tellur ist bis jetzt noch eine der grössten mineralogischen Seltenheiten und hat sich nur auf der Grube Maria Loretto zu Fatzebay in Siebenbürgen gefunden. Nach einer Analyse von Klaproth besteht dasselbe aus:

Tellur	92,55
Eisen	7,20
Gold.	0,25 *).

Da dasselbe in frühern Zeiten zur Gewinnung des darin vorhandenen Goldes verschmolzen worden war und nur so geringe Ausbeute gab, so wurde ihm der Name Aurum problematicum seu paradoxum beigelegt.

2) Schrifttellur oder Schrifterz. Die Zusammensetzung dieses Minerals ist nach Petz:

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Pb\end{matrix}\right\} \begin{matrix}Te\\Sb\end{matrix} + 2\,Au \left\{\begin{matrix}Te^3\\Sb^3\end{matrix}\right.$$

In frühern Zeiten unterschied man von diesem Mineral noch das Weisstellur; die Untersuchungen von Petz haben aber gezeigt, dass kein wesentlicher Unterschied in ihrer chemischen Zusammensetzung ist: dass in beiden das Silber mehr oder weniger durch Blei, das Tellur bald mehr, bald weniger durch Antimon vertreten wird. Petz hat 2 Varietäten des Schrifterzes von Offenbanya analysirt und gefunden:

---

*) Klaproth's Beiträge III. 8.

Tellur . . .	59,97 . . .	58,84
Gold	26,97 . . .	26,47
Silber . . .	14,47 . . .	14,34
Blei	0,25 . . .	2,75
Antimon . . .	0,58 . . .	0,66
Kupfer . . .	0,76 *).	

Derselbe Chemiker hat ferner 5 Analysen von Varietäten des sogenannten Weisstellurs gemacht und hat derselbe gefunden:

	№ 1.	№ 2.	№ 3.	№ 4.	№ 5.
Tellur	55,39	48,40	57,52	44,54	49,96
Antimon	2,50	8,42	5,75	8,54	3,82
Gold	24,89	25,14	27,10	25,34	29,62
Silber	14,68	10,69	7,47	10,40	2,78
Blei	2,54	3,51	8,16	11,21	13,82 **).

Das Schrifttellur findet sich zu Offenbanya und Nagyag in Siebenbürgen.

3) Tellursilber. Hiervon scheint es zwei Varietäten zu geben, ein Tellursilber, welches in der Grube Sawodinski am Altai vorkommt, und das Tellurgoldsilber, welches sich nach Petz auf den Nagyager Gruben gemeinschaftlich mit Tellursilber finden soll. Nach G. Rose besteht ersteres aus:

Silber	62,42
Tellur	36,96
Eisen	0,24

Nach Petz besteht dasselbe von Nagyag aus:

Silber	64,55
Tellur	37,76
Gold	0,60
Eisen, Blei, Schwefel	Spuren.

Petz analysirte auch das Tellurgoldsilber und fand darin:

Silber	46,76
Gold	18,26
Tellur	34,98 ***).

*) Poggendorf's Annalen der Ch. u. Ph. Bd. 57. p. 873.

**) Ebendas. Bd. 57. p. 475.

***) *Ebendas. Bd. 57. p. 470.*

4) Tellurblei. Dasselbe findet sich ebenfalls auf der Grube Sawodinski im Altaigebirge und besteht nach einer Analyse von G. Rose aus:

Tellur	38,37
Blei	60,35
Silber	1,28.

5) Blättertellur oder Blättererz. Für dieses Mineral liess sich noch keine bestimmte Formel feststellen, indem die Analysen ausserordentlich von einander abweichen. Sowohl Klaproth, als Berthier haben eine Untersuchung dieses Minerals veröffentlicht.

Es besteht nach	Klaproth	nach Berthier
aus: Tellur . . .	32,20	43,0
Blei	54,0	63,1
Gold . . .	9,0	6,7
Kupfer . .	1,3	1,0
Silber . .	0,50	—
Schwefel . .	3,0	11,7 *).

Das Blättertellur findet sich in Begleitung von Schrifttellur auf den Nagyager Gruben, ebenso kommt es auch in Offenbanya vor.

6) Tellurwismuth oder Tetradymit. Von natürlichen Verbindungen des Tellurs mit Wismuth sind uns mehrere bekannt und sind an sehr verschiedenen Orten der Erde vorgekommen. So fand sich Tellurwismuth ehemals zu Schoubkau bei Czernowitz unweit Schemnitz in Ungarn. Diesem Mineral hat Berzelius die Formel $Bi^2S^3 + 2\,Bi^2Te^3$ gegeben; es besteht nämlich nach Wehrle aus:

Wismuth	61,15
Tellur	29,74
Schwefel	2,33
Selen	2,07.

Ferner hat man dieses Mineral in dem Bergwerk von Mosnapomdal in Tellemarken in Norwegen gefunden; nach einer Analyse von Berzelius besteht dasselbe aus:

---

*) Klaproth's Beiträge III. p. 32. u. Berthier: Ann. de Ch. et de Phys. 51. p. 150.

Tellur	36,05
Wismuth	58,30
Schwefel	4,32
Bergart	0,75 *).

Es würde dieses der Formel $BiTe^2 + BiS$ entsprechen.

Tellurwismuth hat sich noch als Seltenheit auf der Bastnäsgrube zu Riddarhytta in Schweden gefunden, ferner in Deutsch-Pilsen in Ungarn. Von letzterm Fossil, welches auch den Namen Molybdänsilber führt, hat Wehrle eine Analyse gemacht. Es besteht nach ihm aus:

Wismuth	61,15
Tellur	29,74
Silber	2,07
Schwefel	2,33 **).

Endlich hat man Tellurwismuth in der Provinz Minas Geraes in Brasilien gefunden. Hausmann, welcher in der jüngsten Zeit Untersuchungen über dieses äusserst seltene und wenig bekannte Mineral angestellt hat, theilt in den Studien des Göttingischen Vereins bergmännischer Freunde Bd. VI. IIft. 2. p. 252 ff. Folgendes darüber mit:

Die erste mir bekannte Erwähnung jenes ausgezeichneten Mineralkörpers findet sich in den im J. 1832 erschienenen Beiträgen zur Gebirgskunde Brasiliens von W. L. von Eschwege. Der Verfasser theilt darüber S. 192 Folgendes mit: „Der Morro de Furquim ist in seinen Lagerungsverhältnissen der verschiedenen Gebirgsarten und seinen Goldlagerstätten, ganz das Ebenbild von dem von Villa Rica, auch ist der ganze Berg so durchlöchert von bergmännischen Arbeiten, wie jener, indem man hier die reichsten Anbrüche gefunden; doch auch diese haben durch die unsinnige Art des Abbaues ihr Ende erreicht; nur wenig wird darinnen gearbeitet und der grosse Arrayal de Furquim mit seinen benachbarten Bergen giebt jetzt nur noch das Bild der Armuth und der Zerstörung. Merkwürdig ist auf den goldhaltigen Lagern das Vorkommen von Wismuthtellurit in 6seitigen krystallisirten

*) Poggendorf's Annalen der Ch. u. Ph. Bd. 21. p. 595.

**) Baumgartner's Zeitschrift f. Phys. u. Math. IX. 144.

Tafeln; das wie und wo, verdiente eine genauere Untersuchung, so wie auch das Fossil selbst."

Eine spätere Notiz über das Tellurwismuth aus Brasilien rührt von Herrn von Kobell her, und findet sich im Journal für praktische Chemie, Jahrgang 1836, II. Band, S. 341. Hier wird bemerkt: „Zu San Jozé in Brasilien findet sich Tellurwismuth in einem körnigen Kalkstein eingewachsen, in Begleitung von Glimmer, Schwefelkies und Magnetkies. Vor dem Löthrohre schmilzt es sehr leicht, brennt mit bläulicher Flamme, riecht etwas nach Selen, entwickelt dann einen weissen Tellurrauch, und beschlägt in der Nähe der Probe die Kohle gelb von Wismuthoxyd, etwas entfernt weiss von Telluroxyd. Der weisse Beschlag färbt die Reductionsflamme blau. In einer offenen Glasröhre entwickelt sich derselbe Rauch, beschlägt die Röhre weiss und bräunlich, und beim Daraufblasen schmilzt der Beschlag zu farblosen Tropfen. Das Korn umgiebt sich mit geschmolzenem Oxyd, welches in der Wärme braun ist, beim Erkalten zum Theil eine gelbe Farbe annimmt. Wird der nicht mehr rauchende Regulus in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung fast bis zur Trockne abgedampft, so entsteht bei Zusatz von Wasser ein Präcipitat, welches sich in Schwefelsäure wieder vollkommen auflöst. In seinen physischen Eigenschaften, Farbe, Glanz und Spaltbarkeit, kommt es ganz mit dem Tetradymit von Schemnitz überein."

Auf welche Weise die Angabe des Herrn von Eschwege über den Fundort des Tellurwismuths mit der des Herrn von Kobell zu reimen sein mag, wage ich nicht zu entscheiden. San Jozé liegt nicht sehr fern von Furquim; jener Ort südsüdwestlich, dieser östlich von Villa Rica, im südlichsten Theil der Provinz Minas Geraes; doch ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass bei der einen oder andern Angabe eine Verwechselung des Fundortes statt gefunden habe; am Wenigsten ist eine solche bei der von Herrn von Eschwege gegebenen Nachricht zu vermuthen, da dieser eine Zeit lang in Villa Rica lebte. In seiner Notiz über die Goldlagerstätte von Furquim ist von körnigem Kalkstein, in welchen nach Herrn von Kobell das Tellurwismuth von San Jozé eingewachsen sich findet, gar nicht die Rede. Hierdurch wird es um so wahrscheinlicher, dass dieses Mineral an zwei verschiedenen Orten in

Brasilien vorgekommen ist. Dufrénoy, der in seinem Traité de Minéralogie, T. II. p. 631 die ausführlichste Nachricht über das Brasilianische Tellurwismuth gegeben hat, untersuchte ein Stück, welches Herr Claussen der Sammlung der Bergschule zu Paris überlassen hatte. Von diesem war als Fundort desselben Forquim bei Mariana in der Provinz Minas Geraes angegeben. Begleitende Fossilien werden von Dufrénoy nicht erwähnt; daher das von diesem untersuchte Exemplar vermuthlich eben so wie die Stücke, welche ich erhalten habe, frei vom Muttergestein ist.

Von der Krystallisation des Brasilianischen Tellurwismuthes schweigt Dufrénoy, daher an dem in der Bergschule zu Paris befindlichen Stücke vermuthlich Nichts davon zu erkennen ist. An den mir vorliegenden Exemplaren ist zum Theil eine regulär-sechsseitige Tafelform, wobei die Seitenflächen mit den Endflächen rechte Winkel machen, deutlich sichtbar. Die Spaltbarkeit nach den letzteren ist sehr ausgezeichnet. Unvollkommene Blätterdurchgänge zeigen sich in den Richtungen der Seitenflächen. Der Bruch ist nicht wahrnehmbar.

Das Mineral ist undurchsichtig. Auf den glatten, spiegelnden Spaltungsflächen besitzt es einen starken und vollkommenen Metallglanz. Nach Dufrénoy soll der Glanz ein halbmetallischer sein. Derselbe bemerkt, dass die Farbe des Minerals mit der des Eisenglanzes und Wolframs übereinstimme. Ich finde sie indessen ein wenig lichter, als die Farbe dieser Körper; wobei es sich von selbst versteht, dass Flächen von gleicher Glätte und gleich starkem Glanze verglichen worden, weil der Eindruck des Glanzes den der Farbe leicht stört. In der von Mohs gegebenen Charakteristik des elastischen Eutomglanzes von Deutsch-Pilsen *) ist die Farbe bezeichnet: „licht stahlgrau, in das Röthliche geneigt". Die stark glänzenden Flächen des Brasilianischen Fossils erscheinen von einer reinen, licht stahlgrauen Farbe. Aber an den Stellen, welche weniger glänzend sind, und an welchen die Oberfläche eine Umänderung erlitten zu haben scheint, stellt sich ein Stich in das Rothe dar. Von der Farbe auf den Spaltungs-

*) *Leichtfassliche Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreichs. 2te Aufl. II. 8. 546.*

flächen des Tetradymits ist die des Brasilianischen Tellurwismuthes leicht zu unterscheiden, indem die des ersteren ein in das Zinnweisse neigendes Bleigrau ist. Hierin stimmt mithin meine Beobachtung mit der obigen Angabe des Herrn von Kobell nicht überein. Der mit dem Messer erzeugte Strich zeigt keine Veränderung der Farbe und des Glanzes. Auf Papier und auf Porzellan schreibt das Brasilianische Tellurwismuth mit gleicher Farbe, wie der Graphit.

Das Mineral ist milde. In dünnen Blättchen ist es sehr biegsam; aber elastische Biegsamkeit wird nur bei dickeren Blättern, und auch bei diesen nur im geringen Grade wahrgenommen. Die Härte = 2,5. Das specifische Gewicht fand Dufrénoy = 7,924 — 7,936. Bei der von mir vorgenommenen Bestimmung desselben kamen aus den dem Blätterdurchgange entsprechenden Absonderungen viele Luftblasen zum Vorschein. Es wurde daher ein Auskochen vorgenommen, und das eigenthümliche Gewicht nach demselben bei einer Temperatur des Wassers von 15° R. = 8,000 gefunden. Nach Wehrle ist das specifische Gewicht des Minerals von Deutsch-Pilsen = 8,44.

Das Verhalten des Brasilianischen Tellurwismuthes vor dem Löthrohre stimmt nach meinen Versuchen mit der obigen Angabe des Herrn von Kobell vollkommen überein. Damit ist auch im Einklange, was Damour darüber mitgetheilt hat, der von dem in der Sammlung der Bergschule zu Paris befindlichen Stücke durch Herrn Dufrénoy etwas zur Untersuchung erhielt. Zwei von jenem damit vorgenommene Analysen haben folgende Zusammensetzung gegeben *):

	I.	II.
Schwefel	3,15	4,58
Selen	1,48	
Tellur	15,93	15,68
Wismuth	79,15	78,40
	99,71	98,66.

*) Annales de Chimie et de Physique. 3. Ser. T. XIII. pag. 372 — 376.

Diesen Analysen entspricht folgende Formel:

$$Bi^2S^3 + 3Bi^2Te,$$

welche 77,95 Wismuth, 17,62 Tellur und 4,43 Schwefel voraussetzt.

Diese Zusammensetzung weicht von der des Tellurwismuthes von Deutsch-Pilsen bedeutend ab, welches auffallend ist, da das Brasilianische Fossil diesem im Aeussern so sehr gleicht. Weniger darf man sich über den Unterschied der Mischung wundern, der zwischen dem Tetradymit und dem Tellurwismuth aus Brasilien statt findet. Es fragt sich nun, ob man berechtigt ist, jene drei Fossilien für wesentlich verschiedene Mineralspecies anzusprechen, oder ob sie nur als Modificationen einer Mineralspecies gelten dürfen? Damour neigt zur letzteren Ansicht hin, indem er es für wahrscheinlich hält, dass Wismuth und Tellur sich in variabelen quantitativen Verhältnissen verbinden können. Dufrénoy hat sich diese Meinung angeeignet, und die verschiedenen Modificationen des Tellurwismuthes in einer Mineralspecies unter der Bezeichnung Tellure natif bismuthifère vereinigt. Diese Vereinigung dürfte dadurch besonders gerechtfertigt erscheinen, dass die Krystallisationensysteme jener Mineralkörper vermuthlich übereinstimmen. Wenn sich dieses bestätigen sollte, so würden der Tetradymit, das Tellurwismuth von Deutsch-Pilsen und das Brasilianische nach meiner Methode als Formationen einer Mineralsubstanz zu betrachten sein, und ich möchte dann vorschlagen, dieser den Namen Tellurwismuth zu geben, und die drei Formationen desselben durch die Benennungen Tetradymit, Eutomit und Bornit — unter welchem Namen Dana das Brasilianische Tellurwismuth als besondere Mineralspecies aufgeführt hat *) — zu bezeichnen.

Zu diesen tellurhaltigen Mineralien kann man noch die tellurige Säure rechnen, welche sich als grosse Seltenheit in Drusenhöhlen von Quarz neben gediegenem Tellur gefunden haben soll **); sowie schliesslich der in Bezug auf seine Zusammensetzung noch sehr fragliche Herrerit, welcher in Al-

*) A System of Mineralogy. 3. Bd. p. 415.

**) *Poggendorf's* Annalen der Ch. u. Ph. Bd. 51. p. 150.

barradon in Mexiko vorkommen soll. Nach Herrera sollen die Bestandtheile desselben sein:

Tellur	55,58
Nickeloxyd	12,32
Kohlensäure	31,86.

Rammelsberg bemerkt, dass diese Zusammensetzung sehr unwahrscheinlich sei und jedenfalls ein Gemenge andeute *).

Die Beschaffenheit der Bergwerke, welche auf Tellurerze ausgebeutet werden, ist im Allgemeinen wenig bekannt. Audibert, ein französischer Bergwerksingenieur, der im Jahre 1842 eine Reise nach Ungarn und Siebenbürgen machte, theilt Folgendes darüber mit:

Bis jetzt hat man die Tellurerze nur an drei Orten in Siebenbürgen angetroffen, in Nagyag, Offenbanya und Fatzebay. Ein jedes dieser Vorkommen schliesst tellurhaltige Erze ein, welche ihm eigenthümlich sind; so findet man zu Fatzebay: das gediegene Tellur, zu Offenbanya: Schrifterz, zu Nagyag: Weisstellur, Tellursilber und Blättererz.

Die Bergwerke dieser drei Orte haben fast dieselbe Lage, wie alle Gold- und Silberbergwerke Siebenbürgens; sie machen einen Theil des Bihac-Gebirges aus, welches diese Provinz von Ungarn trennt. Alle Schätze des Mineralreiches finden sich concentrirt in einem Umkreis, dessen Durchmesser nicht 30 Kilometer (4½1 deutsche Meilen) überschreitet, und dessen Centrum die kleine Stadt Abrud-Banya wäre. Nagyag würde demnach den äussersten Süden des Durchmessers von Norden nach Süden bilden, Offenbanya würde am nördlichsten Ende liegen und Fatzebay nahe dem Mittelpunkt. Die Berge, welche diesen Theil von Siebenbürgen einnehmen, sind fast auf allen Karten unrichtig gezeichnet, in der Art, als ob sie einen Theil der Karpathen ausmachten; in der Wirklichkeit sind sie ganz davon geschieden durch das lange Thal von Szamo'sz; in der Nähe von Nagy-Banya, und müssen vielmehr zu der Gebirgskette des Banats und Serbiens gezählt werden.

Bei Nagyag laufen die Erzgänge in einer Masse von Diorit-Porphyr, welcher der Quere nach den Sandstein der Kar-

---

*) Rammelsberg's Handwörterbuch d. Min. I. p. 301.

pathen durchbricht. Dieser Porphyr besteht aus einer harten grünlichen Amphibolsubstanz mit Feldspath. Die Mächtigkeit der Gänge ist im Allgemeinen ziemlich schwach, selten übersteigt sie einen Fuss und erhebt sich durchschnittlich nur etwas über einige Zoll. Im Uebrigen zeigen sie in ihrem Fortgange dasselbe Verhalten, wie die meisten gewöhnlichen metallführenden Gänge, mit der Ausnahme, dass ihre Erstreckung und Fortsetzung weit bedeutender ist, als ihre Mächtigkeit. Sie durchschneiden sich, verästeln sich, durchkreuzen sich nach allen Richtungen hin. Die Untersuchung derselben ist noch nicht soweit vorangeschritten, dass es möglich wäre, zu wissen, ob sie sich in weite Tiefen hinein erstrecken. Die wichtigste der bis jetzt bekannten Gruben führt den Namen Magdalenakluft, und man ist in dieser bis zu einer Tiefe von 100 Toisen (600 par. Fuss) fortwährend auf die reichhaltigsten Erze gestossen. Doch darf man hierauf nicht zu grosse Hoffnungen gründen, und die Fortsetzung des Lagers im Innern der Erde als gewiss voraussetzen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die meisten metallführenden Gänge Siebenbürgens beträchtlich ärmer werden, je mehr sie sich von der Erdoberfläche entfernen. Diese Entfernung ist zwar sehr verschieden, aber sie ist nicht sehr beträchtlich. Ein solches Lager, welches ehemals einen Ueberfluss von mineralischen Schätzen in den benachbarten Theilen zu Tag lieferte, ist jetzt kaum der Mühe werth zu bebauen; oft liefert es fast gar nichts. Freilich trifft auch gerade das Gegentheil ein, doch das sind seltene Fälle.

Was die Richtung der Gänge anbetrifft, so verlängern sie sich nicht mehr auf weite Erstreckung; die Magdalenakluft ist nur auf 200 Toisen Länge metallführend und dieses gilt in Siebenbürgen noch als Ausnahme. Alle andern Gänge von Nagyag verlieren sich am Ende in einer Länge von 60—80 Toisen; ja es giebt viele, deren horizontale Ausdehnung keine 20 Toisen beträgt.

Die Gangart, welche die Tellurerze einschliesst, besteht hauptsächlich aus Manganspath, Kalkspath und Quarz. Der Manganspath ist der beständige Begleiter der Nagyager Erze, er findet sich in Drusen und Adern eingesprengt. Gediegenes *Gold*, *Bleiglanz*, Fahlerze, Zinkblende und sehr selten Tellur-

silber begleiten die Tellurerze. Man findet ausserdem in den schmalen Gängen die verschiedenartigsten Mineralien, welche darin sehr unregelmässig vertheilt sind, und nur als zufällige begleitende Erscheinungen angesehen werden können. Es verdienen in dieser Beziehung Erwähnung: Eisenglanz, Bleispath, gediegen Arsenik, Realgar, Manganblende, Schwerspath, Gyps, Schwefel u. s. w. Die Gegenwart einiger dieser Mineralien scheint unzertrennlich mit dem Vorkommen der Tellurerze zu sein und kann dem Bergmann nützliche Andeutungen über die Richtung seiner Arbeiten liefern. So z. B. kündigt das gediegene Arsenik immer eine sterile Gegend an.

Der die Gänge einschliessende Porphyr bildet ein sehr hartes, schwer zu bearbeitendes Gestein, besonders ist dieses der Fall in der Nähe der erzarmen Partieen fast ohne Ausnahme. Man war sehr oft der Meinung, dass die Gänge die reichsten Erze in dem Trachyte führten, dieses ist indess völlig unrichtig. Gewöhnlich brechen sie plötzlich ab bei der Berührung der Schichten des Porphyrs mit denen des Trachyts. Es kommt auch vor, indess selten, dass man die Spur der Erzgänge bis in letztere Felsenmasse verfolgen kann, aber dann tritt vollkommene Sterilität an edlen Metallen ein. Die Bergleute wissen dieses sehr gut und so bezeichnen sie mit dem Namen goresk (wilder Stein) den nicht erzführenden Porphyr und Trachyt, der dann natürlich auch kein Gegenstand der weitern Bearbeitung sein kann. Er ist von derselben Beschaffenheit, wie der Karpathensandstein, welcher in den Porphyr eingedrungen ist.

Die Erzgänge von Offenbanya bestehen fast ausschliesslich aus Quarz, in welchem Tellurerz in sehr kleinen Blättern eingestreut ist. Die Hauptgänge führen eine grosse Quantität von einem sich sehr verästelnden Erze, dessen Dicke die eines Blattes Papier nicht überschreitet, und welches in den Porphyr einen Meter und oft darüber eingesprengt ist. Diese Verästelungen sind ausgekleidet mit Schrifterz. Die sonstige Beschaffenheit ist dieselbe wie zu Nagyag.

Zu Fatzebay kommt das Tellur in einer Reihe von Quarzgängen vor, deren Länge nicht 40 Meter überschreitet, und welche in den wohl stratificirten Karpathensandstein eindringen. Das Tellur findet sich nur zufällig in dieser Lagerung. Der

goldhaltige Schwefelkies bildet den hauptsächlichsten Gegenstand des Bergbaues. *)

Die Verarbeitung und Gewinnung der edlen Metalle aus den Tellurerzen ist keine von den übrigen in Siebenbürgen vorkommenden gold- und silberhaltigen Erzen streng gesonderte, vielmehr werden alle in einer Gegend vorkommenden Erze nur durch ihren Gehalt an edlen Metallen unterschieden. Nachdem die Erze aus den Gruben herausgebracht sind, werden sie zuerst mechanisch durch Handarbeit gesondert; hierauf werden sie in die Pochwerke gebracht und mittelst einfacher Stampfvorrichtungen gepocht; alsdann wird der erhaltene Schliech gewaschen, welches den Zweck hat, den grössten Theil der Bergart zu entfernen. Man bedient sich hierzu zum Theil sehr einfacher Vorrichtungen, man legt den erhaltenen Schliech auf ein geneigtes Brett und führt fliessendes Wasser darüber. Dieses spült in Rinnen, die in das Brett eingeschnitten sind, die kleinern und schwerern Theile, wogegen die leichtern durch das Wasser weggeführt werden. Dann sind in Siebenbürgen noch die sogenannten Sprudelwaschwerke in Anwendung. Die zu verwaschende, zerkleinerte Erzmasse wird in einen inwendig hohlen, hölzernen Kegel gebracht, worin sich eine stehende Welle um ihre Axe drehen kann. An dem obern Theile dieser Welle sind vier Arme, mit Spitzen versehen, welche schräg fast bis auf den Boden des Kegels gehen und bewirken, während sich die Welle um ihre Axe dreht und Wasser von oben darauf fliessen gelassen wird, eine Abschlemmung der spezifisch leichtern Bergart, welche durch besondere Vorrichtungen weggeführt wird.

Den zweiten Theil der Zubereitung der Erze macht das sogenannte Siebsetzen aus, welches den Zweck hat, die Erze noch feiner zu zertheilen. Dieser Siebvorrichtungen werden vier untereinander angebracht, sie bestehen aus Eisenblech und befinden sich in dem obersten die weitesten und allmählich abnehmend, in dem untern die engsten Maschen. Die Siebe befinden sich in einem viereckigen, oben offenen Kasten, welcher durch zwei Cylinder, die an seiner Aussenseite befestigt sind, in eine schwankende Bewegung versetzt wird und so ein

*) Dufrenoy: Traité de Minéralogie. tome 2. p. 634.

Durchfallen der gröbern Erzstücke von einem Siebe zum andern bezwecken. Zu allen diesen Vorrichtungen wendet man Wasser als bewegende Kraft an. *)

Zur Scheidung der edlern Metalle aus den so behandelten Erzen wird zum Theil Quecksilber angewandt; es ist dieses die sogenannte Amalgamation. Dieses Verfahren findet jedoch nur bei einem kleinen Theile der Erze Anwendung, nämlich bei den gediegenes Gold in grösserer Mengeundwenig oder gar kein Silber führenden Erzen. Aus dem erhaltenen Amalgam wird durch Destillation das Gold rein gewonnen. Der grösste Theil der gold- und silberhaltigen Erze wird auf den Hüttenwerken verschmolzen. Dieser gibt es in Siebenbürgen drei von besonderer Bedeutung: Csertesd, Offenbanya und Zalathna. Auf beiden letztern Hütten werden hauptsächlich Tellurerze verschmolzen.

Die erste Operation des Verschmelzens besteht in der des Rohschmelzens und Anreicherns. Je nach dem Gehalte der Erze an edlen Metallen nimmt man nämlich drei gesonderte Proceduren vor:

1) Sogenannte Roharbeit, wo die ärmern Erze, welche nicht hinreichend schwefelhaltig sind, mit Schwefelkiesen geröstet werden, um dadurch einen Stein zu erhalten, in welchem das Gold und Silber mehr concentrirt wird.

2) Sogenannte Anreicherarbeit, wo der bei der ersten Operation erhaltene Stein mit andern Erzen von etwas grösserm Gehalte gemengt und in Schachtöfen verschmolzen wird, man erhält dadurch einen noch reichhaltigern Stein. Die hierbei sich bildenden Schlacken werden als Zuschlag zu der Roharbeit benutzt.

Diese beiden Vorarbeiten werden bei den gold- und silberhaltigen Tellurerzen sehr selten in Anwendung gebracht, sondern gleich die folgende Operation:

3) die eigentliche Frischarbeit mit ihnen vorgenommen. Diese besteht darin, dass die Erze, sowie der bei der vorigen Procedur erhaltene Stein, mit Werkblei und Bleierzen verschmolzen werden. In Zalathna, wo besonders die Frischarbeit vorgenommen wird, und wo auch die Tellurerze von Nagyag verschmolzen werden, bedient man sich zu diesem Zweck ei-

*) Becker's Journal einer Bergm. Reise durch Ungarn. II. p. 198.

genthümlich construirter Hohöfen. Die dabei angebrachten Gebläse bestehen aus viereckigen Holzkästen, worin sich ein Stempel auf und nieder bewegt. Die Quantität der hinzuströmenden Luft beträgt zu einer Beschickung 600—650 Kubikfuss. Als Feuermaterial bedient man sich der Kohlen von Eichen oder Buchen. Von besonderer Wichtigkeit ist noch die Wahl des Zuschlags, welche sich durchgängig nach der Bergart richtet. In Zalathna nimmt man so auf 30 Theile Erz und minder reichhaltigen Schliech 20 Theile sogenannte Flugstaube, 50 Theile Schwefelkiese, 2 Theile Eisenklösse, 12 Theile Kalk und 130 Theile Frischschlacke. Es werden daselbst 70—80 Centner eines solchen Gemenges in 24 Stunden verschmolzen. Als Zuschlag zu den an edlen Metallen reichern Schliechen nimmt man auf 70 Theile 30 Theile Kieserze, von der vorhergehenden Roharbeit erhaltene Frischschlaken 120 Theile und 30 Theile Kalk.

Die letzte Operation oder die vollständige Extraction der edlen Metalle wird durch die Kuppelation bewerkstelligt. Man bedient sich hierzu eigener Oefen, welche geräumig genug sind, um eine Quantität von 140 Centner zu fassen. In Zalathna werden nämlich 80 Centner des Steins, von denen ein jeder 30 Loth oder darüber Silber mit Gold enthält, mit 60 Centner Blei in Zeit von 30 Stunden kuppelirt Die dabei erhaltene Bleiglätte wird wieder zur Frischarbeit verwandt. Die vollständige Reinigung, das sogenannte Raffiniren des Silbers und Goldes wird in einem kleinen Kuppelofen bewerkstelligt und wird schliesslich noch die Trennung des Goldes vom Silber in Karlsburg vorgenommen, wahrscheinlich nach der jetzt allgemein eingeführten Methode mittelst Schwefelsäure. *)

Der zu den folgenden Versuchen angewandte Schliech, den ich der Güte des Herrn Professor Wöhler verdankte, war ein ungleich feinkörniges Pulver von grauer Farbe. Bei näherer Betrachtung konnte man darin Partikeln und Blättchen von Blättererz und Schrifterz, hier und da auch von Gold entdecken. Die Bergart bestand aus Manganspath, Kalkspath, Rhodonit, Schwefelkies, Gyps und Quarz. Die Quantität dieser Gangart war sehr bedeutend, nach zwei Analysen betrug die

---

*) Vergl. Audibert: Annales des mines. Ser. 4. t. 7. p. 85—139.

Menge derselben 72,340 und 71,643 Procent, so dass im Mittel die Menge der Tellurerze auf 28 Procent angenommen werden kann. Bei der qualitativen Untersuchung fanden sich im Schliecbe ausser Tellur, Gold und Silber noch Schwefel, Antimon, Arsenik, Selen, Kupfer und Blei.

Ein Theil des zerriebenen Schliechs auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, gab anfangs einen gelben Beschlag von Bleioxyd, später einen weissen von telluriger Säure herrührend, zugleich wurde der eigenthümliche Rettiggeruch wahrgenommen, welcher dem Selen eigen ist. In einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, sublimirte sich zuerst Schwefel, darunter bemerkte man einen rothen Ring von Selen. In einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt, sublimirte tellurige Säure in geschmolzenen Tröpfchen, die beim Erkalten erstarrten, zugleich bemerkte man auch einen stark glänzenden krystallinischen Anflug, der sich unter dem Mikroscope und durch anderweitige Prüfung als arsenige Säure erwies.

Ein Theil des Schliechs mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, brauste stark unter Entwicklung von Kohlensäure, nach längerer Digestion mit dieser Säure entwickelte sich durch Zersetzung der beigemengten Schwefelmetalle Schwefelwasserstoffgas.

Bei den verschiedenen Versuchen, die ich damit anstellte, wurde nächst dem Tellur, nur auf eine möglichst genaue Bestimmung und Gewinnung des Goldes und Silbers Rücksicht genommen.

Erster Versuch.

50 Grm. des Schliechs wurden mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, um den in dieser Säure löslichen Kalk- und Manganspath in Auflösung zu erhalten. Nachdem der Schliech mehrere Stunden mit dieser Säure gelinde erwärmt worden war, wurde er abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, sein Gewicht betrug 38,150 Grm. Die in diesem Schliech enthaltenen kohlensauren Salze betragen demnach 11,850 Grm. Anfangs behandelte ich denselben mit Salpetersäure, da diese Säure aber selbst nach längerer Digestion wenig von dem Erze aufgelöst hatte, wurden noch 3 Theile Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. In dem so erhaltenen Königswasser löste sich der

grösste Theil des Erzes, indem nur die in der Säure unlösliche Bergart, Quarz und Gyps, gemengt mit dem entstandenen Chlorsilber zurückblieb. Die Lösung wurde hierauf mit Wasser verdünnt, filtrirt, die Bergart und das Chlorsilber für sich ausgewaschen und aufbewahrt. Das Filtrat wurde zur Trockne abgeraucht, der Rückstand in wenig Wasser und Chlorwasserstoffsäure gelöst und das sich zum Theil abscheidende Chlorblei und schwefelsaure Bleioxyd mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. In die filtrirte Lösung, welche das Tellur als tellurige Säure, das Gold als Goldchlorid, nebenbei aber noch etwas Chlorblei enthielt, leitete ich einen Strom von schwefliger Säure. Nach längerm Einleiten dieses Gases trübte sich die Flüssigkeit und Gold wurde zuerst mit seiner charakteristischen Farbe gefällt, sehr bald aber schwärzte sich dieselbe und es schied sich nun auch zugleich das Tellur als schwarzer, flockiger Körper aus. Nachdem die Flüssigkeit einen starken Geruch nach schwefliger Säure angenommen hatte, wurde mit dem Durchleiten des Gases aufgehört und das Ganze längere Zeit in einer verschlossnen Flasche digerirt. Nach dem Abfiltriren wurde die durchgelaufene Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt und wiederum schwefligsaures Gas hindurchgeleitet; auf diese Weise erhielt ich noch eine geringe Menge Tellur, welche ich mit dem zuerst erhaltenen Tellurgolde vereinigte. Zur Entfernung des vielleicht mechanisch mitgefällten Chlorbleis wusch ich mit flüssiger schwefliger Säure aus und behandelte mit concentrirter Salpetersäure, wodurch Gold sich ausschied, während Tellur als tellurige Säure in Lösung übergeführt wurde. Das Gold sammelte ich auf einem Filter, wusch es aus und trocknete es, während ich die tellurige Säure mit Salpetersäure zur Trockne abrauchte, den Rückstand mit so viel Chlorwasserstoffsäure, als eben zur Lösung nöthig, behandelte und wieder durch schwefligsaures Gas das Tellur vollständig fällte. Das erhaltene Tellur trocknete ich bei gelinder Wärme.

Es ist hierbei zu bemerken, dass, wenn eine tellurige Säure enthaltende Lösung nicht hinreichend Chlorwasserstoffsäure enthielt, oder wenn nicht lange genug schweflige Säure hindurchgeleitet worden, die abfiltrirte Flüssigkeit *eine bläulich*-violette Farbe annahm, welches wahrschein-

lich von fein suspendirtem Tellur herrührt. Wird eine solche Flüssigkeit concentrirt, hinreichend mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und lange schwefligsaures Gas durchgeleitet, so wird sich immer etwas Tellur abscheiden. Die aber alsdann abfiltrirte Lösung ist vollkommen klar und enthält kein Tellur mehr.

Die Trennung des Chlorsilbers von der Bergart, welche mittlerweile zur Lösung des beigemengten Chlorbleies mit heissem Wasser, dem eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wurde, ausgewaschen worden war, wurde durch Ammoniak bewerkstelligt. Das gelöste Chlorsilber fällte ich durch Salzsäure, und da die abfiltrirte Salmiaklösung noch Chlorsilber in Auflösung erhalten konnte, so verdunstete ich sie bei gelinder Wärme fast zur Trockne und verwandelte durch Salpetersäure das Chlorammonium in salpetersaures Salz, wobei sich eine geringe Menge Chlorsilber unlöslich abschied. Das erhaltene Chlorsilber wurde getrocknet, geschmolzen und sein Gewicht bestimmt.

Da versäumt worden war, den Schliech, wie bei den folgenden Versuchen, zu pulvern, so konnte die Bergart noch immer Tellur, ja Silber und Gold enthalten, und dieses war auch wirklich der Fall. Zur vollständigen Ausziehung dieses seltenen Körpers wurde die Bergart längere Zeit mit einer Lösung von dreifach Schwefelkalium digerirt, abfiltrirt und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der erhaltene leberbraune Niederschlag von Schwefeltellur mit überschüssigem Schwefel, auf einem Filter gesammelt und getrocknet, wurde einer Destillation bei allmählig sehr gesteigerter Hitze unterworfen. Der Rückstand in der Retorte bestand aus reinem geschmolzenen Tellur von fast silberglänzender Farbe, der überdestillirte Schwefel war durch einen geringen Gehalt an Tellur roth gefärbt. Der zuletzt übergehende, welcher schon eine grössere Menge Tellur mitübergerissen hatte, war von bleigrauer Farbe. Das reinere Tellur wurde mit etwas Königswasser oxydirt und nachdem die Salpetersäure daraus entfernt worden war, mit schwefliger Säure behandelt. Der tellurhaltige Schwefel wurde mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali digerirt und nachdem ebenfalls alles Tellur oxydirt war, mit schwefliger Säure ausgefällt.

Die letzte Procedur, welche mit der Bergart, deren bedeutender Quarzgehalt noch immer Gold, Silber und Tellur eingeschlossen hielt, vorgenommen wurde, bestand darin, dass dieselbe mit der dreifachen Menge entwässertem Bleizucker und der doppelten Menge kohlensaurem Kali gemischt, in einem hessischen Tiegel so lange erhitzt wurde, bis die Masse zu schmelzen anfing. Der abgeschiedene Bleikönig hatte alles Gold, Silber und Tellur vollständig aufgenommen, denn die darüber befindliche Schlacke, welche von schwarzbrauner Farbe war, enthielt kein Tellur.

Den Bleikönig behandelte ich mit Salpetersäure, worin sich das Blei löste. Metallglänzende, krystallinische Blättchen schieden sich dagegen aus, welche abfiltrirt und besonders behandelt wurden. Nachdem aus der salpetersauren Bleioxydlösung durch Schwefelsäure das Blei als schwefelsaures Bleioxyd gefällt, das Filtrat zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden war, wurde schweflige Säure eingeleitet, wodurch sich noch eine sehr geringe Menge Tellur abschied. Aber sie enthielt weder Silber noch Gold, die in dem, in der Säure unlöslichen, krystallinischen Körper geblieben waren. Dieser hatte eine messinggelbe Farbe, ein kleiner Theil desselben vor dem Löthrohre auf Kohle behandelt, gab einen weissen Beschlag von telluriger Säure, schmolz sehr leicht und hinterliess ein Silber- und Goldkorn. Mit Königswasser behandelt, löste sich Gold und Tellur, welche, wie schon erwähnt, getrennt wurden. Neben dem unlöslichen Chlorsilber hatte sich noch ein eigenthümlicher Körper ausgeschieden, der, nachdem Chlorsilber durch Ammoniak entfernt worden war, in einer Glasröhre erhitzt, sich als Tellurschwefel zu erkennen gab, welchem indess immer noch eine Spur Gold beigemengt war.

Die Menge von Tellur, Gold und Silber, welche aus 50 Grm. des Schliechs erhalten wurden, waren in Procenten:

Tellur	5,090
Gold	3,390
Silber	0,834

Zweiter Versuch.

Zu diesem Versuche wurde der Schliech sehr fein gepulvert, und dadurch bewirkt, dass die umständliche Behandlungsweise, welche in dem Vorhergehenden angeführt, sehr vereinfacht wurde.

10 Grm. Schliech wurden mit Königswasser so lange digerirt, bis der darin unlösliche Theil eine vollkommen weisse Farbe angenommen hatte; hierauf wurde abfiltrirt, der Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure so lange ausgewaschen, als noch tellurige Säure angezeigt wurde, und der Rückstand bei Seite gestellt; das Filtrat aber zur Trockne verdunstet. Der Rückstand ward in Chlorwasserstoffsäure gelöst, das zum Theil unlösliche Chlorblei abfiltrirt, und das Gold durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vollständig gefällt. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. In die abfiltrirte Lösung leitete ich zur Fällung des Tellurs schwefligsaures Gas. Die Flüssigkeit färbte sich bald durch Bildung von schwefligsaurem Eisenoxydul dunkel, und nach einiger Zeit fiel Tellur heraus, welches nach längerer Digestion erhitzt, abfiltrirt und mit schwefliger Säure ausgewaschen wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch Tellur enthalten konnte, concentrirte ich durch Abdampfen, wobei sie wieder ihre gewöhnliche Farbe annahm, leitete wiederum schweflige Säure ein und erhitzte, erhielt aber kein Tellur mehr. Das in Königswasser zum Theil unlösliche Chlorblei, ferner das Chlorsilber mit der Bergart, wurde zur Ausziehung des erstern mit siedendem chlorwasserstoff-säurehaltigem Wasser vollständig ausgezogen; hierauf durch Ammoniak das Chlorsilber in Lösung übergeführt. Diese wurde durch Chlorwasserssoffsäure wieder gefällt und abfiltrirt; die salmiakhaltige Lösung zur Trockne verdunstet, mit Salpetersäure in salpetersaures Ammoniak verwandelt und das unlösliche Chlorsilber mit dem zuerst erhaltenen geschmolzen und gewogen und dadurch das Gewicht des Silbers zu 0,0818 berechnet.

Ich trocknete die jetzt noch übrige Bergart und schmolz sie mit kohlensaurem Natron, um auf qualitativem Wege ihre Bestandtheile zu ermitteln. Das Aufgeschlossene wurde

erst mit siedendem Wasser, später mit Chlorwasserstoffsäure behandelt.

Die Resultate dieser Analyse waren Kieselsäure (Quarz), und schwefelsaurer Kalk (Gyps).

Aus diesem Versuche ergab sich für 100 Theile Schliech:

Tellur	6,965
Gold	3,610
Silber	0,818

Dritter Versuch.

20 Grm. des ungepulverten Schliechs wurden mit Chlorwasserstoffsäure, der ein wenig chlorsaures Kali zugesetzt war, so lange in gelinder Wärme behandelt, als noch eine Einwirkung stattfand und der Rückstand eine weisse Farbe angenommen hatte. Ich filtrirte die Flüssigkeit, verdunstete zur Trockne und nachdem ich das Zurückbleibende mit Chlorwasserstoffsäure ausgelaugt hatte, filtrirte ich von dem Chlorblei und schwefelsaurem Bleioxyd ab. Aus dem Filtrate wurde das Gold durch schwefelsaure Eisenoxydullösung gefällt, ausgewaschen und getrocknet, mit etwas Borax zu einem Regulus zusammengeschmolzen. Das Tellur fällte ich aus der wieder concentrirten Lösung durch schwefligsaures Gas. Zur Ausziehung des mit der Bergart vereinigten Chlorsilbers wurde wiederum Ammoniak angewandt und das Filtrat durch Chlorwasserstoffsäure gefällt. Da indess Chlorsilber etwas von Salmiaklösung aufgenommen wird, so wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in diese Lösung alles Silber als Schwefelsilber vollständig ausgefällt.

Da bei diesem Versuche der Schliech nicht fein gerieben worden war und die grössern Quarzkörner Tellurerz eingeschlossen enthalten konnten, so wurde die Bergart mit dreifach Schwefelkalium in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen, später mit siedendem Wasser ausgezogen und das Filtrat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefällt, wodurch ein rothbrauner Niederschlag erhalten wurde, bestehend aus Schwefeltellur, Schwefelgold und freiem Schwefel. Ich filtrirte diesen Niederschlag ab, wusch ihn aus, oxydirte mit Königswasser und sonderte den ausge-

schiedenen Schwefel ab. Nachdem alle Salpetersäure entfernt worden war, wurde der Rückstand mit Salzsäure versetzt und schwefligsaures Gas hindurchgeleitet, wodurch Tellur und Gold ausgeschieden und auf schon mehrfach erwähnte Weise getrennt wurden.

Diese Methode der Darstellung des Tellurs verdient keine Empfehlung. Ich erhielt bei diesem Versuche in Procenten:

Tellur	5,125
Gold	3,160
Silber	0,725

Vierter Versuch.

Nachfolgender Versuch ist im Wesentlichen der von Berthier angegebene zur Darstellung des Tellurs aus dem Blättererz *). 20 Grm. des Schliechs wurden nämlich mit gleicher Menge salpetersaurem Natron und der doppelten Menge kohlensaurem Natron innig gemengt, in einem hessischen Tiegel so lange einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, bis der Inhalt des Tiegels in Fluss kam. Nach dem Erkalten fanden sich beim Zerschlagen des Tiegels viele einzelne silberhaltige Goldkörner auf dem Boden. Das Gewicht derselben betrug 0,912 Grm. Die chokoladenbraune Schlacke wurde fein gerieben und mit vielem Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert war, digerirt und dann filtrirt. Da Antimonoxyd in dem Filtrat sich bald auszuscheiden begann, so wurde Weinsteinsäure zugesetzt, worauf eine klare Lösung entstand. In diese Lösung, welche durch Abdampfen concentrirt und mit Chlorwasserstoffsäure hinlänglich angesäuert worden war, wurde schwefligsaures Gas eingeleitet, wodurch eine Fällung von Tellur stattfand.

Berthier schlägt bei diesem Versuche vor, die tellurige Säure durch blanke Eisenstäbe zu reduciren; doch habe ich mich durch den Versuch überzeugt, dass diese Methode sehr wenig zu empfehlen und als Reduktionsmittel die schweflige Säure unübertrefflich ist.

*) Berthier: Traité des essais par la voie sèche. Tome 2. p. 902.

Da ein grosser Theil der Schlacke von Säuren gar nicht angegriffen wurde, diese aber doch noch Tellur enthielt, so digerirte ich dieselbe mit dreifach Schwefelkaliumlösung längere Zeit, filtrirte ab und fällte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Der erhaltene Tellurschwefel wurde einer Destillation unterworfen und durch allmählig gesteigertes Erhitzen bewirkt, dass tellurfreier Schwefel überging, während Tellur in geschmolzenem Zustande, jedoch noch gemengt mit etwas Schwefel zurückblieb. Dieses behandelte ich mit Königswasser, wodurch Tellur in Lösung überging und Schwefel zurückblieb; durch schweflige Säure wurde darauf alles Tellur ausgefällt.

Die silberhaltigen Goldkörner hatten eine messinggelbe Farbe und enthielten noch Spuren von Tellur und Antimon. Zuerst mit Salpetersäure behandelt, wurde Blei, Silber und eine Spur von Tellur gelöst; der Rückstand aber wurde ausgewaschen und mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt, und dadurch bewirkt, dass Gold als braunes Pulver auf dem Filter zurückblieb, während Antimon gelöst, durch Schwefelwasserstoffwasser erkannt wurde. Ich trocknete das Gold und schmolz es mit Borax zusammen, während ich Blei und Silber auf schon mehrfach erwähnte Weise trennte.

Auch diese Methode, obgleich sie von einem so bewährten Chemiker, wie Berthier, herstammt, kann ich nicht zur Gewinnung des Tellurs empfehlen. Die ganze Procedur ist weitläufig und dann noch mit Verlust an Tellur verbunden. Ich erhielt dabei in Procenten:

Tellur	5,56
Gold	5,365
Silber	0,835.

Fünfter Versuch.

10 Grm. des fein zerriebenen Schliechs wurden mit 10 Grm. Schwefel nnd 20 Grm. kohlensaurem Kali gemengt und in einem Porzellantiegel bei anfangs gelinder Wärme, später stärkerer Hitze geschmolzen. Die geschmolzene Masse laugte ich mit heissem Wasser aus und filtrirte rasch. Die erhaltene Schwefelkaliumlösung, welche Tellurschwefel und zum

Theil das Goldsulfid gelöst enthielt, wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefällt, der dunkelbraune Niederschlag sich absetzen gelassen und abfiltrirt; ausgewaschen und getrocknet, einer Destillation unterworfen. Bei dieser gelang es, den Schwefel überzudestilliren und im Rückstande Gold und Silber zu erhalten. Der übergegangene Schwefel hatte indess, besonders als gegen das Ende der Operation eine ziemlich starke Hitze angewandt werden musste, eine solche Menge Tellur mit übergerissen, dass er von dunkelbleigrauer Farbe war, denn mit Königswasser behandelt, wurde in dem Filtrate durch schweflige Säure eine beträchtliche Menge Tellur reducirt. Der Rückstand in der Retorte, aus Tellurgold bestehend, besass starken Metallglanz und war in einem geschmolzenen Zustande. Er wurde mit Königswasser oxydirt, worauf das Gold durch schwefelsaures Eisenoxydul, und Tellur durch schweflige Säure gefällt wurde. Das erhaltene Gold wurde gewogen und sein Gewicht betrug nur 0,128 Grm., also kaum die Hälfte der Menge, die darin enthalten sein musste. Die Schwefelmetalle, welche nicht mit Schwefelkalium lösliche Verbindungen eingehen und sich in dem Rückstande befanden, wozu denn auch Silber und ein Theil des Goldes gehörten, trocknete ich und schmolz siemit Salpeter und kohlensaurem Natron. Die geschmolzene Masse war von grünlich grauer Farbe, und Gold und Silber hatte sich nicht daraus abgeschieden, sie wurde erst mit siedendem Wasser ausgelaugt, daraus mit Königswasser alles Gold ausgezogen, welches nach Verjagung der Salpetersäure durch Erwärmen mit schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt wurde. Aus dem Rückstande wurde durch Ammoniak das Chlorsilber ausgezogen, dieses wieder durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber verwandelt, abfiltrirt und gewogen.

Eigenthümlich zeigte sich bei diesem Versuche das Verhalten des Goldes, ein Theil ging mit Schwefelkalium eine lösliche Verbindung ein, ein anderer nicht; Tellur dagegen liess sich durch Schmelzen mit Schwefelkalium in eine vollkommen lösliche Verbindung überführen.

Ich erhielt in Procenten bei diesem Versuche.

Tellur	6,655
Gold	5,470
Silber	0,778

Sechster Versuch.

Zur Darstellung des reinen Tellurs wandte Berzelius bekanntlich zuerst das Wasserstoffgas an. Er erhitzte das unreine amorphe Tellur in einer Porzellanröhre, durch welche er Wasserstoffgas leitete und erhielt auf diese Weise das Tellur vollkommen rein, theils als geschmolzene Masse, theils in schönen Krystallen sublimirt. In der Hoffnung, Wasserstoffgas werde bei starker Glühhitze aus den Verbindungen der Tellurerze das Tellur wegführen, stellte ich denselben Versuch mit 2 Grm. des fein geriebenen Schliechs an. Diese wurden in ein Porzellanschiffchen gebracht, in eine Porzellanröhre eingeschoben und in einem gut ziehenden Ofen erhitzt. Mit derselben wurde ein Apparat zur Entwicklung von Wasserstoffgas in Verbindung gebracht, welches wohl getrocknet darüber geleitet wurde, während das Ende der Röhre in ein Gefäss mit Kalilauge einmündete. Nachdem das Rohr drei Stunden lang einer starken Rothglühhitze ausgesetzt worden war, nahm ich den Apparat nach dem Erkalten auseinander. Der grösste Theil des Tellurs fand sich, theils als geschmolzene Masse mit krystallinischer Oberfläche an der Stelle, wo das Porzellanschiffchen sich befand, theils in starkglänzenden Nadeln sublimirt, von denen einige eine Länge von 1—2 Linien hatten. Die entferntesten Stellen der Röhre waren von einem rothen Anfluge überzogen, der nur von Selen herrühren konnte. Die Kalilauge, welche das über Tellur geleitete Wasserstoffgas absorbirt hatte, entwickelte auf Zusatz einer Säure Schwefelwasserstoff.

Den Inhalt des Porzellanschiffchens, welches zuerst aus der Röhre herausgenommen worden war, versetzte ich mit Chlorwasserstoffsäure, wobei sich sehr stark Schwefelwasserstoff entwickelte, indem sich wahrscheinlich durch Desoxydation des schwefelsauren Kalks Schwefelcalcium gebildet hatte. Es enthielt übrigens derselbe noch immer Tellur, ein Beweis der grossen Verwandtschaft des Tellurs zu den edlen Metallen. Es gehört daher dieser Versuch zu denen, welche keine Nachahmung verdienen.

Ein Theil des Tellurs war überdiess mechanisch mit dem Wasserstoffgase fortgeführt worden, denn als das Gas angezündet wurde, brannte es mit grünlichblauer Flamme und

setzte auf Porzellanscherben Flecken von Tellur ab, welche Aehnlichkeit mit Antimon- und Arsenflecken zeigten, sich aber in Salpetersäure vollständig lösten und nach Verjagung dieser, mit Chlorwasserstoffsäure und schwefliger Säure versetzt, die charakteristische Reaktion zeigten.

Siebenter Versuch.

Es wurden 25 Grm. des Tellurerzes, mit der dreifachen Menge wasserfreiem Bleizucker und der doppelten Menge kohlensaurem Kali zusammengemischt, in einem hessischen Tiegel unter einer Lage von Kochsalz zusammengeschmolzen. Ich erhielt einen Bleikönig, welcher alles Gold, Silber und Tel- aufgenommen hatte. Die darüber liegende Schlacke hatte eine glasartige Beschaffenheit und bestand grösstentheils aus kieselsaurem Bleioxyd; das Chlornatrium war durch einen Gehalt von Schwefelblei vollkommen schwarz gefärbt; beide, sowohl die Schlacke, als das Kochsalz, enthielten, wie die nähere Untersuchung zeigte, keine Spur von Tellur. Der Bleikönig hatte ein Gewicht von 59,650 Grm. Da nun in 75 Grm. wasserfreiem Bleizucker 50,6965 metallisches Blei enthalten sind, so bleiben für den Bleiklumpen 9,5535 Grm. (incl. Gold, Silber und Tellur). Nimmt man nach den vorhergehenden Versuchen letztere auf 2,0552 Grm. an, so bleiben in 25 Grm. des Schliechs 7,5283 Grm. metallisches Blei.

Ich behandelte den Bleikönig so lange mit Salpetersäure, bis alles Blei, Silber und Tellur in Lösung übergegangen war. Der unlösliche Rückstand bestand aus denselben messinggelben, metallglänzenden Blättchen, wie sie bei einem frühern Versuche erhalten worden waren. Aus der Lösung der salpetersauren Salze wurde das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt, das gebildete schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt und aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Silber als Chlorsilber mittelst Chlorwasserstoff säure gefällt. Das Filtrat wurde zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure gelöst, das Tellur durch schweflige Säure gefällt, abfiltrirt und gewogen. — Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand zeigte, unter dem Mikroskope betrachtet, eine weisse krystallinische Masse mit messinggelben Blättchen und Körnern. Da anzuneh-

men war, dass die weissen Krystalle tellurige Säure waren, so behandelte ich sie mit Chlorwasserstoffsäure und fällte durch schweflige Säure das Tellur.

Es hatte sich nämlich die von Berzelius benannte Modification A tellurige Säure gebildet, welche entsteht, wenn man eine Auflösung von Tellur in Salpetersäure mit Wasser versetzt, besonders aber, wenn man diese Lösung erwärmt oder längere Zeit stehen lässt. Diese Modification A tellurige Säure ist sehr schwer löslich in Salpetersäure und bildet förmliche Krystallrinden. So kam es denn, dass der bedeutendste Gehalt des Tellurs in Form dieser, mit der gewöhnlichen oder B tellurigen Säure isomeren Modification und nur ein kleiner Theil von Tellur unmittelbar aus der salpetersauren Lösung erhalten wurde.

Ich behandelte den in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Rückstand mit Königswasser, wodurch Gold gelöst wurde und nur etwas Chlorsilber ungelöst blieb. Dieses wurde in Ammoniak gelöst, durch Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt und mit dem zuerst erhaltenen geschmolzen und reducirt.

Diese Methode der Gewinnung des Tellurs scheint nicht die vortheilhafteste zu sein; sie erfordert die Anwendung vieler Reagenzien und macht manche Scheidungen nöthig, die sich bei andern Versuchen sehr gut vermeiden lassen. Es wurden bei diesem Versuche in Procenten erhalten:

Tellur	4,860
Gold	3,118
Silber	0,825

Achter Versuch.

Da es bekannt ist, dass Antimon, Arsen und Selen mit Chlorschwefel in Berührung gebracht, flüchtige entsprechende Chlorverbindungen bilden, während die Verbindung des Tellurs mit Chlor erst einer höhern Temperatur bedarf, um verflüchtigt zu werden, so brachte mich dieses auf die Idee, Schwefelchlorür zur Gewinnung des Tellurs anzuwenden. — Zu diesem Zwecke wurden 10 Grm. des höchst fein gepulverten Schliechs mit der 4—5fachen Menge flüssigen Chlorschwefels in einer Retorte mit Vorlage übergossen. Die ganze Masse

färbte sich intensiv gelb unter bedeutender Erhitzung. Nachdem der Inhalt der Retorte mässig erwärmt worden war, destillirte der grösste Theil des Chlorschwefels unverändert über, ohne nur eine Spur Tellur aufgenommen zu haben. Eine geringe Menge Tellurchlorid sublimirte sich gegen das Ende der Destillation in dem Halse der Retorte, und bei stärkerer Hitze wurde Schwefel entbunden, der durch seine schwarzgraue Farbe einen Gehalt an Tellur anzeigte. Der sehr stark erhitzte Rückstand in der Retorte wurde für sich behandelt; er enthielt noch bedeutende Mengen von Tellur, welches ebenso, wie die edlen Metalle, auf schon mehrfach erwähnte Art durch Königswasser und schweflige Säure u. s. w. ausgezogen wurden.

Diese Methode ist daher eine der unzweckmässigsten und nicht zu empfehlen.

Neunter Versuch.

Zur Darstellung des Tellurs aus dem Tellursilber machte Berzelius den Vorschlag, dasselbe in einem Strome Chlorgas zu erhitzen. Er bediente sich zu diesem Zwecke einer Röhre, welcher zwei Kugeln eingeblasen waren; in der erstern befand sich das Erz, die zweite diente zur Aufnahme des sublimirenden Tellurchlorids. Diese Methode führte ich zur Darstellung des Tellurs aus dem Schlieche aus.

Es wurden nämlich 30 Grm. des Erzes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure längere Zeit in Berührung gelassen, um die in dieser Säure lösliche Bergart zu entfernen. Der so erhaltene Rückstand betrug nach vollständigem Austrocknen 22,890 Grm. Ich zerrieb denselben, brachte ihn in der Art in ein Glasrohr von etwa 2 Fuss Länge und $1/2 - 3/4$ Zoll Durchmesser, dass das Erz in der Mitte desselben gleichförmig vertheilt wurde, während das eine Ende zur Aufnahme des sublimirenden Tellurchlorids sorgfältig gereinigt, das andere Ende dagegen mit einem Chlorentwicklungsapparate in Verbindung gesetzt wurde. Das ganze Rohr wurde vorsichtig in eine etwas geneigte Lage gebracht. Ich benutzte als Vorlage einen geräumigen Cylinder, welcher mittelst eines Korks in die Röhre eingepasst wurde, dessen Tubus mit einer Röhre in Verbin-

dung stand; durch welche das überflüssige Chlorgas in Alkohol geleitet wurde, um es dadurch unschädlich zu machen. Die Röhre legte ich jetzt in einen Ofen, wie er zu organischen Analysen in Anwendung ist, und liess wohl getrocknetes Chlorgas über das Erz strömen. Nachdem der ganze Apparat vollständig mit Chlor erfüllt war, erwärmte sich die Stelle, wo das Erz lag, bedeutend, ehe noch von Aussen geheizt wurde; auf der Oberfläche färbte sich das Erz gelb, aber eine Sublimation von Tellurchlorid fand noch nicht statt. Dieses verflüchtigte sich erst, als gelinde Wärme angewandt worden war. Das erste Sublimat war von weisser Farbe; die Krystalle hatten einen Wachsglanz und legten sich federartig im Innern der Röhre an. Bei etwas gesteigerter Erwärmung sublimirte Tellurchlorid in Form eines gelblich-weissen Mehles, welches sich zum Theil in der Vorlage, zum Theil an dem untern Ende der Röhre anlegte. Zugleich bildete das Chlorsilber mit dem Tellur an den Stellen, wo das Gas nur langsamer und nach stärkerm Erhitzen einwirken konnte, eine schwarze flüssige Masse durch Entstehung von Tellurchlorür. Nachdem etwa 2 Stunden Chlorgas durch den Apparat strömen gelassen und das Erhitzen sehr gesteigert worden war, war alles Tellurchlorid zum grossen Theile geschmolzen und als gelbrothe Flüssigkeit theils in das untere Ende der Röhre, theils in die Vorlage überdestillirt und nahm beim Erstarren eine gelbe Farbe an. Mit dem Tellurchlorid war noch Selenchlorid, Chlorschwefel, Chlorarsen und Antimonchlorid überdestillirt. Als das Chlorsilber schon zu schmelzen anfing, wurde die Operation unterbrochen und der Apparat nach dem Erkalten auseinandergenommen. Ich schnitt die Röhre genau an der Stelle, wo das Tellurchlorid sublimirt war, ab, und löste den Inhalt der Vorlage sowohl, wie das in der Röhre befindliche Tellurchlorid in Chlorwasserstoffsäure. Die Auflösung fand unter bedeutender Wärmeentwicklung statt. Abfiltrirt, blieb auf dem Filter ein unbedeutender Rückstand von rother Farbe, der Schwefel und Selen enthielt. Ich leitete jetzt in die Auflösung des Tellurchlorids in Chlorwasserstoffsäure schweflige Säure, wodurch fast alles Tellur nach längerm Einleiten gefällt wurde. Dasselbe getrocknet und gewogen, betrug sein Gewicht 2,108 Grm In Procenten würde dieses einen Tellurgehalt von 7,027 ergeben, eine Aus-

beute, die bei allen frühern Versuchen nicht erzielt werden konnte.

Der in der Röhre befindliche Rückstand, welcher aus Chlormetallen nebst Bergart bestand, wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch Goldchlorid ausgezogen wurde, während ein anderer Theil des Goldes in metallischem Zustande zurückgeblieben war. Als der Auszug mit schwefliger Säure behandelt wurde, fiel reines Gold mit seiner charakteristischen Farbe, und dieses mit Salpetersäure erwärmt, liess keine Spur Tellur ausziehen. Nachdem ich noch das Chlorsilber durch unterschwefligsaures Natron in Lösung übergeführt hatte, fällte ich es hieraus durch eine Säure als Schwefelsilber. Zur vollständigen Ausziehung des Goldes wurde der Rückstand mit Königswasser digerirt und dann durch schweflige Säure reducirt.

Das erhaltene Schwefelsilber, durch etwas Schwefelblei verunreinigt, wurde durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure oxydirt, das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt und Silber als Chlorsilber bestimmt.

Der wohl ausgewaschene Rückstand, der nur noch Bergart enthalten konnte, wurde getrocknet und gewogen; sein Gewicht betrug 13,902 Grm. Die Menge der in Säuren löslichen, sowie unlöslichen Bergart würde demnach in Procenten betragen 71,615 Grm.

Die Methode der Ausziehung des Tellurs mittels Chlor ist demnach eine der besten; ich erhielt bei keinem der vorhergehenden Versuche eine solche Ausbeute von diesem seltenen Stoffe. Sie betrug in Procenten:

Tellur	7,027
Gold	3,027
Silber	1,075.

Das bei den verschiedenen Versuchen erhaltene Tellur, welches vorher stark getrocknet worden war, wurde jetzt zusammengeschmolzen. Dieses liess sich am besten auf die Art bewerkstelligen, dass es in ein Glaskölbchen fest eingestampft und über der Berzelius'schen Lampe erhitzt wurde, während auf die Oberfläche des Tellurs ein Strom trocknen Wasserstoffgases geleitet wurde. Das Schmelzen des Tellurs wurde da-

durch sehr rasch bewirkt. Nachdem dasselbe sehr langsam erkalten gelassen, wurde das Kölbchen zerschlagen. Das erhaltene Tellur hatte an der Stelle, wo es an das Glas adhärirte, eine silberglänzende, spiegelnde Oberfläche; auf der innern Seite hatte es ein bleigraues, mehr krystallinisches (gestricktes) Ansehen. Sein Gewicht betrug 9,129 Grm. Da dasselbe noch geringe Mengen Blei, Selen u. s. w. enthielt, so reinigte ich es auf die oben erwähnte Weise in einem Strom Wasserstoffgas. Das Erhitzen und die Reinigung des Tellurs liess sich sehr gut in einer böhmischen Glasröhre ausführen.

Schliesslich will ich noch für Diejenigen, welche diesen Tellurschliech zur Gewinnung von Tellur benutzen wollen, bemerken, dass für 1 Wiener Pfund 1 Loth und 195 Gran (878 Grm.) 56 fl. 10 Xr. in österreichischem Papiergeld bezahlt wurden.

[redacted]

Dr J W Mallet fm S. Garr

18 G 52 13.

ACCOUNT

OF

A CHEMICAL EXAMINATION

OF

THE CELTIC ANTIQUITIES

IN THE

COLLECTION OF THE ROYAL IRISH ACADEMY, DUBLIN.

INAUGURAL DISSERTATION FOR THE DEGREE OF DOCTOR,

ADDRESSED TO

THE PHILOSOPHICAL FACULTY

OF THE

University of Göttingen,

BY

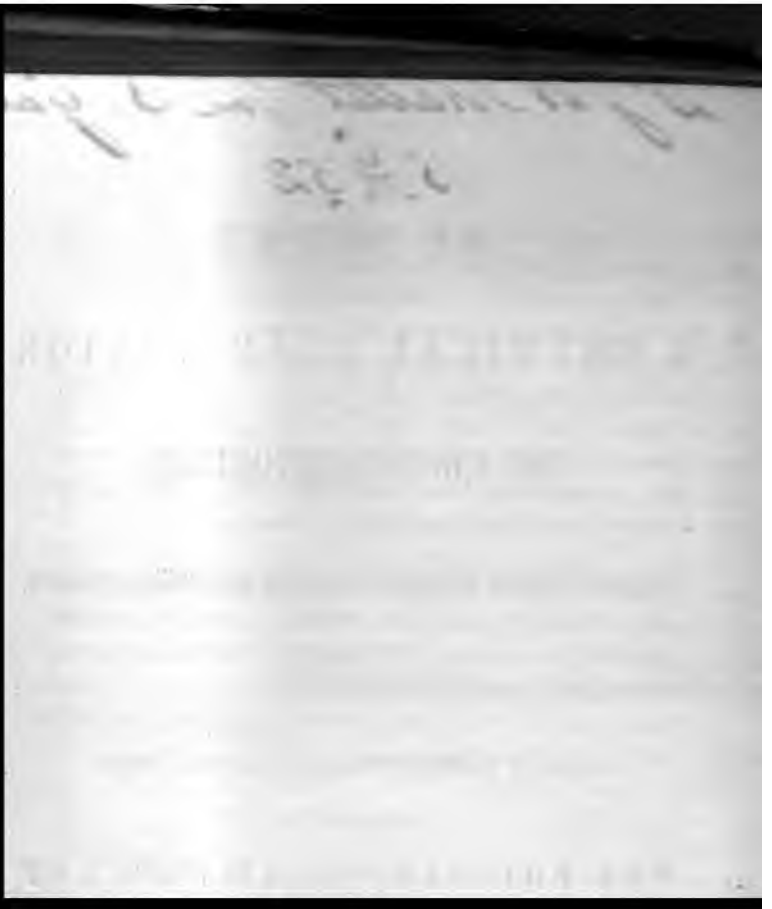
JOHN WILLIAM MALLET.

DUBLIN:

PRINTED AT THE UNIVERSITY PRESS,

BY M. H. GILL.

1852.



INAUGURAL DISSERTATION

&c. &c.

THE remains of the arts and manufactures of the primeval inhabitants of Northern Europe which time has spared, and which, concealed beneath the earth for ages, the operations of agriculture and various other causes have from time to time disclosed, are interesting in a very high degree as affording us almost the only clue, with the exception of a few vague and uncertain traditions, to a knowledge of the social condition of these Celtic and other tribes who seem to have dwelt over the enormous surface of the North of Europe, almost unknown to the comparatively highly civilized nations of Greece, Italy, and the East.

The archæologist having thus before him the task of reading the history of the aborigines of these countries in the remains of their arts, and discovering from these relics the actual state of physical and intellectual advancement of those who made and used them, it would seem highly probable that much valuable information on this subject might be derived from the chemical examination of the numerous specimens which exist both in public and private collections, as affording us accurate knowledge, at least, of the materials possessed by the people in question, and to some extent even of their modes of working them. Yet, in but few

instances has the assistance of chemical analysis been made use of in the investigation of antiquities, and this, perhaps, for several causes. Not many persons have pursued the study of chemistry along with archæology to a sufficient extent to render the former really serviceable to the latter; and those antiquarians who possess no acquaintance with this valuable engine of research have probably undervalued the importance of its application to their own purpose. Another reason, too, which has undoubtedly contributed greatly to deter the proprietors of fine specimens from permitting a chemical examination of them is the fear, sometimes exaggerated, of the injury likely to be sustained by them in the process. Hence, with the exception of the analysis of some bronzes, but little attention has hitherto been directed to investigation in the direction referred to.

Being anxious to undertake a somewhat extended research of this kind, and convinced that really valuable information could only be obtained by subjecting to analysis a considerable number of carefully selected, and as far as possible, *typical* specimens, I applied to the Council of the Royal Irish Academy, whose collection of Celtic antiquities is one of the most valuable and extensive in existence, for permission to obtain such from their Museum. This was immediately granted, and every facility has been given me in procuring fragments of really fine and illustrative specimens (at the same time taking care to injure none of these in external appearance). The greater number of these articles are metallic; the universal applicability of the metals for purposes of peace and war, of use and ornament, rendering everything calculated to throw light on the materials and processes employed in ancient metallurgy most important in a research of this nature. Some of the others, however, as coloured beads and pigments, are very interesting as illustrative of the state of Art at that remote period.

Commencing, then, with the ancient metals and alloys, the first to be described are the

GOLD ORNAMENTS,

of which class of Celtic antiquities I have seen no record of any previous analyses. In these the collection of the Royal Irish Academy is exceedingly rich, gold torques, gorgets, armlets, and other decorations for the person, being found in great number in Ireland;* indeed, it is said, that scarcely any large tract of land in this country is for the first time cultivated in which there are not some such discovered, and perhaps the larger portion of these are never seen by the public, the finders frequently melting down and selling them for the mere value of the gold.

Of this metal I analysed eight specimens, viz.:

No. 1. Fragments of a "torque" or ornament supposed to have been worn round the neck. It consists of a single strip of thin plate gold twisted so as to form a spiral, this being then bent into a circle, and the ends turned into two small hooks by which the torque was clasped. The ornament had been broken up by the finder into pieces of about two inches long, but when entire it must have been ten inches in diameter. The part examined consisted of the two end hooks. The colour of the gold was a pale, rather sickly yellow, and its specific gravity was 15.377.

No. 2. Fragment of a torque similar to No. 1, and most probably found along with it in the County Sligo; but the locality of neither is certain. This specimen, which was of a rather deeper yellow colour than the last, was from the middle of the torque. Its specific gravity = 15.444.

* All the articles I have examined are from this country, as are, indeed, almost the whole of those contained in the public collection from which they were taken.

No. 3. Portion of a twist of wires of about one-tenth of an inch in diameter each, the whole length of the twist, which is straight, being about six inches. Locality unknown. This *may* have formed part of a bracelet, but there is no second specimen in the Academy Museum, and from its workmanship it does not seem likely to be by any means of so ancient a date as the majority of these gold ornaments. The colour was a very deep rich gold yellow, and the specific gravity = 18.593.

No. 4. Two fragments of a lunette-shaped ornament made of very thin gold plate, and having a little pattern round each edge. The whole must have measured ten or twelve inches across, and the greatest breadth of the flat plate itself was about two inches. It was, in all probability, a gorget or ornament either for the neck or head, similar to many others preserved in the Museum of the Academy. The locality of the specimen is unknown. It is of about the same colour as standard gold, and of specific gravity 17.528.

No. 5 was a small plate or spatula of gold, about an inch and a half long, and a quarter of an inch wide. It was probably *unmanufactured* gold, not intended for any special use in its present form. It is not known where it was found. The colour is a little lighter than that of No. 4, and specific gravity = 17.332.

No. 6. Fragment of very thin plate gold, which formed part of a boss or concave ornament about four inches in diameter, very like those which cover the ends of the ornaments supposed to be diadems in the Academy Museum. Locality unknown. It was of nearly the same colour with No. 4, and its specific gravity = 15.306.

No. 7. Specimen of Celtic ring-money. It consisted of a bit of gold-wire of about three-fourths of an inch long, and nearly one-eighth of an inch in diameter, bent into a circle,

the ends being quite close, but not fastened to each other. It has been asserted by Sir W. Betham* that these rings used for money were made of graduated weights with reference to the unit of twelve grains, or half-a-pennyweight troy. This specimen weighed 62.13 gr., or 2 dwt. 12 gr., = five of Sir W. Betham's units, and 2.13 gr. over. Colour about the same as No. 5, specific gravity = 17.258.

No. 8. Another specimen of ring-money. It was rather larger than No. 7, but composed of thinner wire. The colour was very much the same with the last, and specific gravity = 16.896. Its weight was 30.04 gr., which is exceedingly close to 1 dwt. 6 gr., or 2½ of Sir W. Betham's units. Hence, it was about half the weight of No. 7. The localities where these specimens of ring-money were found are not known.

The results of the analyses† of the gold ornaments are as follow:—

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	No. 6.	No. 7.	No. 8.
Gold, . .	71.54	79.48	96.90	88.64	88.72	81.10	86.72	85.62
Silver, . .	23.67	18.01	2.49	11.05	10.02	12.18	12.14	12.79
Copper, .	4.62	2.48	Trace.	.12	1.11	5.94	1.16	1.47
Lead, . .	Trace.	. .	. .	. .	. .	.28	Trace.	. .
Iron, . . .	. .	. .	. .	. .	.02	. .	Trace.	. .
	99.83	99.97	99.39	99.81	99.87	99.50	100.02	99.88

We observe here considerable diversity of composition, and on the whole the existence of a greater amount of alloy than one would perhaps expect from reading the accounts

* Transactions of the Royal Irish Academy, vol. xvii., *Antiq.* p. 7.

† The process of analysis calls for no particular remark, except that the gold was precipitated by making the solution nearly neutral by evaporation, and adding (hot) a slight excess of sulphate of ammonia, which re-agent throws down the metal in the form of a compact sponge, and does not produce the effervescence occasioned by the use of oxalic acid.

of gold ornaments to be found in various books on antiquities, in which they are frequently described as of "pure gold," "fine gold," &c., the colour being apparently very often the only guide to such a belief. Although the analyses here given differ much from one another, yet we find some traces of connexion between the composition of the alloys and the forms into which they were manufactured.

Thus, Nos. 1 and 2 are greatly below the standard of the others, and these are both specimens of the same kind of ornament, the torque, and the only specimens examined. They do not differ much from the composition of the electrum of the ancients as given by Pliny and others.*

No. 6 is about on a par with these as to the quantity of gold, but contains a larger proportion of copper, and less silver.

Nos. 7 and 8 accord very closely with each other, a circumstance particularly interesting from their having been in all probability used as money. That rings of the precious metals were used for this purpose at a very early period there seems to be very little doubt. In Sir W. Betham's memoir on this subject he quotes the fact, that fresco paintings have been found in the tombs of Egypt exhibiting people bringing, as tribute to the king, bags of gold and silver rings, and that on the western coast of Africa rings of copper and iron with expanded ends, exactly resembling some of those discovered in Ireland, were found in use as a circulating medium among the natives, in consequence of which, similar ones have been manufactured

* "Ubicunque quinta argenti portio est, electrum vocatur."—*Plinii Hist. Nat.* lib. xxxiii., c. 4.

"Alia (species electri) ex partibus auri tribus et una argenti conflatur."—*Margerita Philosophica.* Basil, 1523.

to a great extent in England, and sent out as an article of barter.*

As Sir W. Betham has observed, the connexion between the prevalence of this usage in such distant countries is probably to be traced to the great maritime nation of the Phœnicians, the merchant princes of antiquity, whose commerce extended itself over the then known world, and traces of whose presence is to be found so widely diffused.

If, then, as is attempted to be proved in the memoir on this subject before referred to, these rings really represent a metallic currency of graduated weight, referred to a fixed standard; it surely would be a strong confirmation of this opinion, as well as a fact highly illustrative of the advanced commercial condition of the Phœnicians, if it were shown that the ring-money was also of constant composition, and that, therefore, its value was actually represented by its weight. To decide this question, however, more numerous analytical data would be indispensable.

Nos. 4 and 5 in the table also agree very closely, from which we might conclude that the latter, which certainly was not intended for use in the condition in which it was found, was perhaps in process of manufacture into one of the thin, lunette-shaped ornaments, like No. 4, which have been often found in Ireland. Its small size is, however, an objection to this view.

No. 3 is of a much higher standard than any of the others, and approaches fine gold. From its being obviously wire-drawn in the ordinary way through a draw plate, it is probably not nearly so ancient as the other specimens examined. In the earliest ages wire was made by cutting thin plates of metal into strips,† and rounding these upon the

* Cæsar says of the Britons in his time, "utuntur autem nummo aureo aut annulis ferreis ad certum pondus examinatis pro nummo."

† Exodus, xxxix. 3; Homer, Odyss., lib. viii., 273–278.

anvil; and Beckmann, in his History of Inventions* seems to think that the modern method dates no earlier than about the middle of the fourteenth century.

If these ornaments presented no appearance of determined composition, and on the whole contained less silver, it might be supposed that they were in reality made of native gold merely fused and worked into the required shapes; but from the results actually obtained I think there can be no doubt that they are, on the contrary, alloys artificially produced, and probably from determinate quantities of the constituent metals. Hence, no information can be derived from these analyses as to the *geographical source* of the surprising quantity of gold found in the manufactured state in Ireland. In Cornwall, along with the stream tin,† and in Scotland,‡ small quantities of native gold have been obtained, and in Ireland itself, in the county Wicklow,‖ more than 800 ounces were collected in about six weeks. Strabo,§ too, mentions gold (as well as silver, iron, tin, and lead) among the products of Britain. It is, therefore, conceivable that much of the precious metal used in this country may have been found at home; though it would seem from its quantity much more likely to have been brought over by merchants like the Phœnicians, who, in all probability, obtained their chief supply from the eastern coast of Africa, somewhere along which most commentators seem agreed that the Ophir of Scripture existed, if, indeed, the name be not applied generally to the whole of the tropical region reached by the Tyrians by way of the Red Sea.

* Vol. i. Art. Wire-Drawing.

† Carew, Survey of Cornwall, p. 7; Borlase, Natural History of Cornwall, p. 214.

‡ Miscellanea Scotica, p. 228, &c.

‖ Philosophical Transactions, 1796, p. 34.

§ Lib. iv. 30.

SILVER ORNAMENTS.

These are much rarer in Ireland, and, indeed, throughout the north of Europe, than those of gold, and according to archæologists never occur along with antiquities of an earlier date than the commencement of the so-called iron period, that is, about the sixth or seventh century of the Christian era. That silver should be less common among a semi-civilized people than gold, is very natural, if we consider that the latter metal occurs, it may be said, invariably in the native state, while the former is found so but rarely, and not, in Europe at least, in any very great quantity. Apart, too, from the initial difficulties attendant upon the smelting of its ores, the silver, when obtained, is by no means so malleable or easily worked as gold, a circumstance which in some degree accounts for the rude workmanship of very many of the Celtic antiquities of this material.

Of the specimens in the Royal Irish Academy collection I selected and analysed the following eight:—

No. 1. A small ingot of silver, cast in an open mould. It was of a long oval shape, about one-fourth of an inch long and half-an-inch wide. It had two small nicks in one side, close together, as if to mark its weight or value. Its weight was 377.23 grains, = 15 dwt. 12 grs. (+ 5.23 grs.). Hence, if used for money, it would have been equivalent to 31 of the assumed units of ½ dwt. It was a little tarnished by the black sulphuret of silver. Its specific gravity = 10.225.

No. 2. A piece of *hexagonal* wire, very neatly made, probably by hammering, of about one and a half inches long, and one-eighth of an inch in diameter. It was bent into the shape of a horse-shoe, and the ends were cut sharply off, so as to induce the belief that it too may have been used for money. It weighed 103.86 grs. = 4 dwt. 6 grs.

(+ 1.86 grs.), or about eight and a half units. Its specific gravity = 10.253.

No. 3. End of a taper bangle or penannular bracelet of very rude workmanship. Also, perhaps, used occasionally as money. It was very hard, and rather brittle, breaking with a fine earthy fracture of a white colour, verging on yellow. Specific gravity = 8.770.

No. 4 was a specimen which appeared at first sight to be part of a flat silver bracelet or armlet, stamped with the triangular indentations so common on the *silver* ornaments of Celtica and Scandinavia,* and not broken, but cut, across at the ends. On attempting to cut it again, however, it turned out to be a counterfeit, consisting, in fact, of a core of iron covered with an exceedingly thin plate of silver, which was so skilfully joined as completely to deceive the eye even of a careful observer. This imitation of articles in the precious metals has been observed in gold rings, which are sometimes found as a thin shell of the valuable material covering a large core of bronze, or occasionally of lead; but I can find no recorded instance in which silver counterfeits of this kind have been detected. The present example seems certainly corroborative of the opinion, that silver ornaments, apparently of the oldest workmanship, as this was, belonged to an age in which iron had become a plentiful, and therefore comparatively valueless metal, which, in the period of bronze weapons and utensils, it could not have been, and we have abundant testimony, was not. The iron core of this specimen was much corroded, and the silver was tarnished by sulphuret. Specific gravity of the *silver* = 10.379.

No. 5. Fragment of a flat armlet, broken across at the ends, and stamped with square indentations, like those upon a specimen figured by Worsaae.† There were traces of

* Vid. Worsaae, Primeval Antiquities of Denmark, Eng. edit., p. 60.
† Primeval Antiquities, p. 61.

chloride of silver upon the surface, which was much worn. Specific gravity = 10.335.

No. 6. Two fragments of round wire, forming part of a torque large enough for the neck. They are stamped with a small pattern of alternate squares and little pellets in relief. Specific gravity = 10.519.

No. 7. Two fragments of square wire, part of a number of wires twisted into a spiral, so as to form an almost solid cylinder. The twist formerly united two silver boxes covered with filagree work. Specific gravity = 10.468.

No. 8. Part of the hinge of a chased, hollow bangle, resembling common modern Egyptian workmanship; found, it is believed, along with No. 7, and numerous other articles, in a railway cutting near Navan. The silver seems superior in malleability to that of any of the other ornaments examined. Specific gravity = 10.198.

The analysis of these specimens gave the following results:—

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	No. 6.	No. 7.	No. 8.
Silver, . .	93.93	79.84	37.05	94.69	94.01	92.82	95.87	92.38
Copper, .	5.44	17.73	60.26	3.11	4.34	5.85	3.59	7.21
Gold, . .	0.42	1.34	1.11	1.80	1.31	0.89	0.17	0.30
Lead, . .	. . .	Trace.	0.10	. . .	0.06	. . .	. . .	. . .
Tin, . . .	. . .	. . .	0.61	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
Iron, . . .	. . .	. . .	. . .	0.04	. . .	. . .	. . .	. . .
Sulphur, .	. . .	. . .	. . .	Trace.	. . .	. . .	. . .	. . .
	99.79	98.91	99.13	99.64	99.72	99.56	99.63	99.89

The composition of these silver articles does not seem so varied, nor is there the same agreement between the constitution of the particular specimens destined for the same use, as in the case of the gold ornaments. With the exception of Nos. 2 and 3, the whole set contain from 92 to 96 per cent. of silver, with 7 to 3 per cent. of copper, and

a little gold. The copper might certainly have been derived from the silver ore smelted, and exist in purely accidental quantity; but this seems very improbable, from the extremely small quantity of lead detected, though this metal is a much more frequent concomitant of silver than copper is, and from the fact that the ancients treated their silver ores, just as at the present day, with lead, either in the metallic state or as sulphuret* (Galena), and subjected the alloy thus obtained to cupellation, which latter process would of course remove the copper. The silver was therefore, in all probability, intentionally alloyed. If *all* these ornaments were, though used as such, occasionally employed also as money, as Worsaae† seems to think, and as is supported by several accounts of ancient commercial transactions, one would be led to suspect that here, as with the gold ring-money, something like a recognised standard metal existed when these articles were in use; though this may perhaps be too hasty a conclusion.

Nos. 2 and 3 of these specimens are the only ones which differ remarkably in composition from the others, especially No. 3, which actually contains one-half more copper than silver, though preserving the colour and general appearance of the latter metal. Some, at least, of this large quantity of copper was most probably added in the state of bronze, as shown by the presence of a little tin in the silver alloy. On dissolving the silver in nitric acid, the tin remained behind with the gold, forming a "purple of cassius," of a very good purple colour, verging on red.‡ The uniform pre-

* "Excoqui non potest, nisi cum plumbo nigro, aut cum vena plumbi. Galænam vocant, quæ juxta argenti venas plerumque reperitur."—*Plinii Hist. Nat.*, lib. xxxiii. c. 6.

† Primeval Antiquities, pp. 59, 60.

‡ "Purple of cassius" was obtained in a similar way by M. H. Feneulle (Ann. de Chim. et Phys., xxxii. 320), on dissolving a number of ancient

sence of gold in all the silver articles examined is not surprising, since the ancients were certainly unacquainted with the process of parting.

With respect to the source from whence the silver of the ancient Celts was derived, analysis obviously gives us no more information than in the case of gold. Ores of silver are found in England, Ireland, and Scotland; but they principally consist of argentiferous galena, containing of course but a small proportional quantity of silver, and requiring a good deal of skill to extract the precious metal with advantage. Yet within the historic period the lead ores of Cornwall have been very early worked for silver, and have yielded at times a valuable return.* The great supply of silver of the nations of the Mediterranean was derived from Spain, and was brought from Tartessus (Tarshish. Cadiz.) by the Phœnicians.† Aristotle (De Mirabilib. Auscult.) says that the early mariners of this nation obtained so much silver here, in exchange for oil and other common ship's stores, that they were unable to carry it all away in their vessels, and even used it for anchors (meaning, probably, large mooring-stones or mere weights). And Pliny tells us,—"Reperitur in omnibus pené provinciis, sed in Hispania pulcherrimum."‡ Yet the Phœnicians do not seem to have introduced any large quantity of it into Britain or Ireland. Whether we suppose that they found a greater demand for this metal in the East, and that hence but small quantities found their way into Ireland; or that

Roman silver coins in nitric acid. The results of his rather numerous analyses certainly seem to prove that the Romans employed no standard metal in their silver coinage.

* Lysons; Magna Britannia; Devon, p. cclxxxv.

† "Tarshish was thy merchant, by reason of the multitude of all kinds of riches; with *silver*, iron, tin, and lead, they traded in thy fairs" (i. e. fairs of Tyre).—*Ezekiel*, xxvii. 12.

‡ Hist. Nat., lib. xxxiii. c. 6.

it was in reality never brought to this country as an article of barter, and that all antiquities composed of it were made from British or Irish silver,—it is certainly a curious fact that the Celts possessed so little of a substance which undoubtedly abounded among the nations of the Mediterranean, the method of smelting which was well understood by them, and which was so extensively used as the medium of barter and exchange, that we find its names in Hebrew (כסף) and in Greek (αργυρος), as in the modern French, to be synonymous with money in general.

I may mention here, in connexion with the silver antiquities, a bluish semi-metallic substance, something like steel, used in the inlaying of small shrines, relic cases, croziers, &c., of the middle ages. It has not much lustre, but from its colour contrasts very well with either silver or brass, into works in which latter metal it was frequently introduced, but always in small quantity. I had very little material to operate on, only about one and a half grain, and consequently was unable to do more than analyse it qualitatively. It was of a dark bluish-grey colour, approaching black; very brittle, and exhibiting a small lamellar fracture on being broken. It consisted, as had been previously known, or at least generally supposed, for the most part, of silver; but contained besides, antimony, sulphur, and traces of lead and copper. It may very probably have been made by the partial reduction of some of the antimonial ores of silver, its essential constituents being, I believe, solely silver, antimony, and sulphur.

Having discussed the results of the examination of the antiquities of gold and silver, which principally belong to the class of ornaments, the next of the metallic remains to be considered are those composed of the important alloy which, in the primitive ages, held the same place, as the universal material for all necessary utensils, that iron has acquired in more modern times, namely, the

These, it is unnecessary to observe, have been found in enormous quantity in Ireland and the other countries of northern Europe, as well as in Greece, Italy, and throughout the South; the alloy in question having been employed before the introduction of iron to general uses, for all purposes in which hardness, malleability, tenacity, and durability were required.

The Celtic antiquities of bronze, the forms of many of which are very peculiar, and sometimes very beautiful, and their workmanship frequently such as would not disgrace the artificers of the present day, have early attracted the attention of archæologists to the processes used in their formation by the smiths and metallurgists of the epoch to which they belonged. Hence, we find several inquiries, more or less extended, on record, aiming at an elucidation of some of these processes, by the assistance of chemical analysis. Thus, of specimens found in the British Isles, Mr. Alchorn,* His Majesty's Assay-Master in 1774, examined two bronze swords, found in a bog at Cullen, county of Tipperary, and announced as the result, that the metal was "chiefly copper, interspersed with particles of iron, and perhaps some zinc, but without containing either gold or silver," adding, "but I confess myself unable to determine anything with certainty." In 1796, Dr. Pearson† communicated to the Royal Society of London an account of his analyses of seven specimens of bronze, found in the bed of the River Witham, in Lincolnshire, in which he found: copper, 85.7 to 91 per cent.; tin, 14 to 9; and in one instance, 0.3 of silver. In 1816, Professor Clarke‡

* Archæologia, vol. iii. p. 355. † Philosophical Transactions, 1796.
‡ Archæologia, vol. xviii. p. 343.

of Cambridge analysed portions of bronze vessels found near Sawston, Cambridgeshire, and found them to consist of 88 p. c. of copper, and 12 p. c. of tin. This same composition has recently been found for Irish specimens, by Dr. Robinson, of Armagh.* Professor E. Davy,† Mr. O'Sullivan,* Mr. Donovan,* and Mr. J. A. Phillips,‡ have published more complete analyses of antiquities from the latter country, in which foreign metals, as lead, silver, and iron, have been carefully sought for, and their quantity determined; and a similarly accurate examination of Scottish relics of bronze has been made by Mr. Wilson, Hon. Sec. of the Society of Antiquaries of Scotland.‖ Of these investigations, that of Mr. Phillips is certainly the most important as regards Ireland.

The specimens from the Museum of the Royal Irish Academy which I have been permitted to examine were all found in Ireland; and were, as a set, completely illustrative of the principal classes of antiquities belonging to that country. They were sixteen in number.

No. 1. A flat celt, or kind of hatchet; whether used as a warlike weapon or not, seems uncertain. It is the most common implement of bronze found in Ireland.§ This specimen was discovered, it is believed, in the county of Cavan; it is a fine, hard bronze, of a deep brass-yellow colour, the "Celtic brass" of antiquaries. It was in excellent preservation, being scarcely even tarnished on the surface. Specific gravity = 8.631.

No. 2. Another flat celt, with rounded edges; locality

* Proceedings of the Royal Irish Academy, vol. iv. pp. 430–469.

† Wilson's Archæology of Scotland (Edinburgh, 1851), p. 247.

‡ Quarterly Journal of the Chemical Society of London, October, 1851.

‖ Wilson's Archæology of Scotland, p. 245.

§ Vid. Archæological Journal, vol. iv. p. 3, for an extensive memoir on the implement in question by Mr. Du Noyer.

unknown. It was slightly and uniformly corroded on the exterior, and, on being filed, proved to be a *much* softer bronze than No. 1; of a copper-red colour, a little lighter than that of pure copper. Specific gravity = 8.303.

No. 3. A long, hollow celt, resembling in shape specimens which have been found in Denmark; discovered in the county of Wicklow. It was a hard, and rather brittle bronze, of about the same colour as No. 1; slightly and uniformly corroded. Specific gravity = 7.960.

No. 4. A short hollow celt, similar to one figured by Worsaae,* of very good workmanship, and exhibiting scarcely a trace of corrosion; supposed to be from the county Cavan. The metal was very soft, and resembled No. 2 in colour, but was not quite so red. Specific gravity = 8.428.

No. 5. A long spear-head, ribbed upon each side (something like the first figure in Worsaae, p. 30, note); of excellent workmanship, not at all corroded. The bronze was hard and uniform, and had received and retained a very good edge; colour about the same as No. 1. Specific gravity = 8.581.

No. 6. Portion of a spear-head; a flat, thin blade, with a beautiful edge; the surface perfectly smooth and polished, but tarnished of a deep-brown colour, resembling, I believe, the appearance of the bronzes called "Cinque cento." This skin of brown upon the outside was eaten through, in some places, by superficial corrosion. When filed, the metal was found to be exceedingly hard, and of a yellow colour, something deeper than No. 5. Specific gravity = 7.728.

No. 7. A flat scythe, found in the county of Roscommon. Several similar articles were found with this; they were slightly curved blades, of about twelve or fourteen inches long, and tapered in breadth from about three inches at

* Primeval Antiquities, p. 26.

one end, to a rounded point at the other. They had been attached to some handle at the broad end by three rivets. It is supposed by some that they were intended as scythes for the wheels of the ancient war-chariots. The specimen examined was a copper-coloured bronze, of no great hardness, and but slightly corroded on the surface. Specific gravity = 8.404.

No. 8. Portion of a sword-handle; locality unknown. It was part of the characteristic Celtic weapon, in which the handle and blade were cast in a single piece, the former being generally remarkable for its shortness as compared with those of modern times. This specimen was made of a beautiful compact metal, very hard, and of a yellow colour, like that of No. 1, but a little deeper. No corrosion upon the surface. Specific gravity = 8.819.

No. 9. Part of the blade of a sword of the same character as the last, but made from a metal by no means so hard or good. It was similar in colour internally to No. 8, but was considerably more corroded upon the outside. Specific gravity = 8.487.

No. 10. Portion of a dagger, or Irish knife (found near Newry, Co. Down?). A good, hard bronze, very like No. 8 in colour and external appearance, and rather more malleable. It was scarcely even tarnished. Specific gravity = 8.675.

No. 11. Fragment of a chisel made of very inferior bronze, copper-coloured, soft, and not uniform in texture. It contained cavities (produced by air-bubbles in the casting), and was very much corroded; oxide of tin, carbonate of copper, and the *red dinoxide of copper*, were observable on the surface. Specific gravity = 7.896.

No. 12. Specimen of the bronze ring-money, which is found in immense quantity in Ireland. It was a small ring (about one inch in diameter), in form a simple circle, cast

in a single piece, and having no opening, like those in the specimens of gold and silver, by which the rings might be strung together into a chain.* Its weight was 100.53 grs., = 4 dwts. 4.53 grs., or about 8 of the units spoken of above. The bronze was moderately hard, of a deep brass-yellow colour, very little corroded, but having a slight film of green "ærugo" upon the surface. Specific gravity = 8.072.

No. 13. Specimen of ring-money of a larger size than the last, being about two inches in diameter; (locality unknown). It differed from it also in being *hollow*, cast upon a core of fine siliceous sand, which had not been extracted, but remained firmly imbedded in the bronze. There were two small projections on opposite edges of the ring outside, and the core and metal were pierced at these bosses by a hole apparently intended to allow a string to pass, by which the rings might be strung together. If used as money this method of attaching the separate pieces would be certainly less convenient than merely stringing the rings themselves through the centre. Might not these articles have been made as parts of necklaces or other ornaments for the person, though, perhaps, also used occasionally as a circulating medium? The weight of the specimen, *including the sand core*, = 388.43 grs. = 16 dwts. 4.43 grs. = about 32 of the half-pennyweight units. The bronze was very like that of No. 12, but much more brittle. Its surface had been smooth and polished, but was slightly pitted in some places by corrosion. Specific gravity = 8.231.

No. 14. Fragment of a large cauldron or tall vessel of thin sheet bronze. From its size (about 2 feet 6 inches high), and the thinness of the plates of which it was made, it certainly displays a degree of skill in the treatment of bronze most remarkable as existing at a period so early as this doubtless belongs to.

* Specimens having such openings, though rare, do occasionally occur in Ireland. See Sir W. Betham's memoir, already referred to.

The metal is not very hard, but extremely tough, and is of a beautiful rich bronze yellow colour ("gold bronze"), scarcely altered by time. Specific gravity = 8.145.

No. 15. Portion of a small oval-shaped bell, made of a deep yellow bronze; hard and brittle. The surface was rough, but not much corroded. Specific gravity = 8.094.

No. 16. Fragment of a small square bell; the metal about as hard as No. 15, nearly of the same colour also, but not so brittle. It was more corroded, and did not seem so good a material for the purpose. Specific gravity = 7.708.

These specimens being carefully analysed, gave the following results. (In each case a minute qualitative analysis was first made, and the absence of other metals than those afterwards estimated in quantity ascertained):—

	No. 1.	No. 2.	No. 3.	No. 4.	No. 5.	No. 6.	No. 7.	No. 8.
Copper,	86.98	98.74	88.30	95.64	86.28	84.64	95.85	87.07
Tin,	12.57	1.09	10.92	4.56	12.74	14.01	2.78	8.52
Lead,	. . .	. . .	0.10	0.25	0.07	. . .	0.12	3.37
Zinc,	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
Iron,	. . .	0.08	Trace.	. . .	0.31	Trace.	1.32	. . .
Cobalt,	. . .	. . .	. . .	. . .	0.09	. . .	. . .	. . .
Gold,	Trace.	Trace.	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
Silver,	0.37	0.06	. . .	0.02	. . .	. . .	. . .	. . .
Arsenic,	. . .	. . .	Trace.	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
Antimony,	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
Sulphur,	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	0.03	. . .	Trace.
	99.92	99.97	99.32	100.47	99.49	98.68	100.07	98.96

	No. 9.	No. 10.	No. 11.	No. 12.	No. 13.	No. 14.	No. 15.	No. 16.
Copper,	87.94	90.72	91.03	87.24	85.89	88.71	84.78	85.92
Tin,	11.35	8.25	8.39	9.58	13.83	9.46	12.90	11.73
Lead,	0.28	0.87	. . .	2.79	Trace.	1.66	2.04	1.72
Zinc,	Trace.	. . .	. . .	Trace.	. . .	. . .	0.06	. . .
Iron,	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	0.03	. . .	Trace.
Cobalt,	. . .	. . .	Trace.	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
Gold,	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
Silver,	. . .	. . .	. . .	Trace.	. . .	. . .	Trace.	. . .
Arsenic,	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .	0.03	Trace.
Antimony,	. . .	. . .	0.04	. . .	. . .	. . .	. . .	. . .
Sulphur,	Trace.	. . .	. . .	. . .	Trace.	. . .	. . .	. . .
	99.57	99.84	99.46	99.61	99.72	99.86	99.81	99.37

The composition of these specimens agrees *in general* with that of the articles which have been examined by the authors referred to above, and also accords pretty closely with the quantities synthetically employed by the ancient metallurgists of whose labours we have any account. Thus, Pliny tells us* of the method adopted in his day for making bronze, which, however, he obviously treats of principally as a material for statues and public monuments. "Massa proflatur in primis, mox in proflatum additur tertia portio æris collectanei, hoc est, ex usu coempti. Peculiare in eo condimentum atritu domiti, et consuetudine nitoris veluti mansuefacti. Miscentur et plumbi argentarii pondo duodena ac selibræ, centenis proflati. Appellatur etiamnum et formalis temperatura æris tenerrimi, quoniam nigri plumbi decima portio additur et argentarii vigesima: maximéque ita colorem bibit, quem Græcanicum vocant. Novissima est quæ vocatur ollaria, vase nomen hoc dante, ternis aut quaternis libris plumbi argentarii in centenas æris additis. Cyprio si addatur plumbum, colos purpuræ fit in statuarum prætextis." The analyses also of antiquities not of Celtic origin, as those by Klaproth,† Dize,‡ Mongez,§ Göbel,‖ and pupils of Erdmann,¶ all approach each other within rather narrow limits, and differ very little from those at present under consideration.

The cause of this general accordance is obvious, namely, that the physical properties required in these alloys of copper and tin are only to be found within a small range of variation in chemical composition. Dr. Robinson, in a communication to the Royal Irish Academy,** gave it as his opinion, that, when used for weapons, the atomic constitu-

* Hist. Nat., lib. xxxiv. c. 9.

† Gehlen's Journal, No. 15, and Journal des Mines, Mars, 1808, p. 161.

‡ Journ. de Phys., 1790.

§ Mém. de l'Instit.

‖ Schweig. 60, 407.

¶ Journ. für pr. Chem. xl. 374.

** Proceedings, vol. iv.

tion of Celtic bronze was constantly 14 Cu + Sn; but though this formula may, and probably does represent the best alloy for the manufacture of implements for warlike purposes, or others in which similar requirements exist, yet it certainly cannot be said that it invariably accords with the actual composition of the antiquities in question, as No. 6 of the analyses in the table is 11 Cu + Sn, while No. 4 is 39 Cu + Sn, and Nos. 2 and 7 contain still more copper, though perhaps the former of these should hardly be considered as bronze.

As on the one hand, we must not conclude that a simple and invariable proportion existed between the component metals of these bronzes, so, on the other, it is erroneous to infer, as Mr. Wilson, in his Archæology of Scotland,* has done, that the absence of such invariable composition necessarily proves, that these antiquities were the work of native artists, who were unable to combine the metals they used with the accuracy and certainty of foreign metallurgists of the same epoch. For, passing over all the difficulties which the modes of reduction of the individual metals, and the impurities consequently retained by them, must have presented to the early manufacturers of *any* nation, and supposing the copper and tin to be used each perfectly pure, the task of producing from these materials an alloy of definite and uniform composition is, even at the present day, one requiring great skill, both in the actual process of melting, and in the previous construction of furnaces, &c., for the purpose, and at the period of the manufacture of the articles in question must be deemed almost impossible of accomplishment.†

* Page 249.

† The principal difficulty consists in the *burning out* of the tin, which takes place with great rapidity on access of air to the melted bronze. The column in the Place Vendôme, Paris, was a remarkable instance of

Besides, we find, in the passage of Pliny above quoted, that there were several mixtures intentionally made use of in making this alloy, in which quantities of tin and lead, differing very considerably from one another, were introduced; and although little be now known of the actual composition of the many celebrated bronzes of antiquity, as the æs Corinthiacum, æs Deliacum, æs Æginetieum, æs Hepatizon, Mossynæcum, &c., yet the very existence of these distinctive appellations is a strong presumptive proof of their having possessed marked differences in physical properties, and therefore in the chemical constitution upon which the former mainly depend.

Hence, I conceive, that the observed variations of composition between the various bronze antiquities found in these countries by no means negative the possibility, to say the least, of their having been the work of a single people, and that one far advanced in the art of metallurgy, for the epoch to which these articles are referred.

Yet, although these differences of composition are, probably to a very great extent, owing to the want of sufficient skill to produce from the same materials a uniform result, and are therefore to be looked upon as unintentional; yet some marks of design may be traced in the discrepancies between articles intended for different purposes. Thus we find two of the celts (Nos. 2 and 4), and the war scythe, (No. 7), to consist almost entirely of copper, the quantity of tin amounting in No. 2 to only 1.09 p. c., a proportion so small, that it might be supposed to be derived merely from the addition of fragments of old bronze to the copper.

The only analysis of Celtic bronze containing so much copper, that I have seen, is that of a broken spear-head,

mismanagement in this respect, almost the whole of the tin having disappeared from some of the metal employed.

found in Ireland, examined by Mr. Phillips,* from which he obtained 99.71 per cent. of copper, and 0.28 of sulphur. The composition of the metal used in casting the celebrated Quadriga of Chios (better known in this country as the Horses of St. Mark's, Venice), as determined by Klaproth,† was also very near that of the present specimens; being 99.13 per cent. copper and 0.87 tin. Some ancient nails analysed by the same chemist,‡ and Greek and Roman coins examined by Mr. Phillips,§ and pupils of Erdmann,‖ also appear to have been made from nearly pure copper.

The other celts (Nos. 1 and 3), one of the spear-heads (No. 5), and one of the swords (No. 9), agree pretty closely in composition; containing about 87 or 88 per cent. copper, and 13 or 12 of tin, if we disregard all traces of foreign metals. This is the composition assigned by Dr. Robinson as the best for the purpose; and his opinion seems, in fact, borne out by the results before us, as the specimens numbered 1, 3, and 5 were certainly very far superior to most of the others in hardness, uniformity, and toughness combined; and the alloy having this constitution seems fairly to be considered as the normal one, *at least where other metals than copper and tin are present only in most insignificant quantity.* For 2 or 3 per cent. of a foreign metal, as lead, seems to exercise a very great influence in changing the character of the whole. Thus, the sword (No. 8) in which the tin amounted to only 8.52 per cent., but which contained besides 3.37 per cent. of lead, fully equalled the weapons just mentioned in hardness, and, perhaps, even exceeded them in malleability and facility in working.

* Quarterly Journal of the Chemical Society, loc. cit.
† Beiträge, vi. 89. Gehlen's Journal, No. 15.
‡ Gehlen's Journal, loc. cit. § Loc. cit.
‖ Journ. pr. Chem. xl. 374.

The second of the two spear-heads (No. 6) was exceedingly hard, and had received a good edge, but it had not the same toughness as the others, and had broken across without bending; hence so large a proportion of tin as it contains, 14.01 per cent., does not seem to yield a metal so well adapted for weapons as a smaller quantity.

The two daggers, or knives (Nos. 10 and 11), agree very closely in composition, yet the difference in physical properties is most marked. No. 10 was a bronze of excellent quality, a little softer than No. 8, but still sufficiently hard, tough, and uniform, and not at all corroded; while No. 11 was soft, full of cavities, not uniform in texture, and was covered with the results of corrosion. (Of course in this, as in every other instance in which we examine the corrosion of metals, regard ought to be had to the situation in which they have been discovered; but, unfortunately, in the present case information on this head is entirely wanting.) Additional analyses of very inferior bronzes, and those which have suffered most by corrosion, taking care to examine fragments taken from different parts of the same article, might yield results of interest, and possibly, indeed, of practical importance.

The cauldron, or vase, of thin sheet bronze (No. 14) we find to have contained about the same per centage of copper as the bright yellow-coloured alloy for weapons (rather more than 88 per cent.) but not quite so much tin, its place being partly supplied by about 2 per cent. of lead, which tends to make it more malleable and easily beaten out.

The two specimens of ring-money (Nos. 12 and 13) contain quantities of copper differing by nearly 1.5 per cent., while the proportion of tin varies still more, being 9.58 per cent. in the former, and 13.83 in the latter. In the one we find 2.79 per cent. of lead, but in the other a mere trace of that metal is perceptible. Hence it is obvious

that, as far as these specimens are to be considered as representing the ancient Celtic currency of bronze, no very accurate standard of alloy was observed in its production. This is not surprising; the formation of such a definite and constant alloy being, as above mentioned, attended with much difficulty, and the inferior value of the material rendering it an object by no means so important as in the case of gold or silver. The rings being merely cast, and not struck like coins of an ordinary character, the physical properties of the metal did not need so much attention as in the case of arms or other implements, where these were of the first importance.

The samples of bell-metal examined, numbered 15 and 16, differ but little from each other. The quantity of copper is considerably greater than that generally employed at the present day. This was, perhaps, owing to the desire of the early artists to avoid brittleness in the metal. The composition of these specimens is very simple, copper and tin being, as in all the other ancient bronzes, almost the sole constituents. Modern British bell-metal is much more complex, containing, according to Thomson,* 80 per cent. of copper, 5.6 of zinc, 10.1 of tin, and 4.3 lead.† These Irish bells, it is scarcely necessary to say, are of much more recent date than the bronze weapons, belonging, it is believed, to about the eighth or ninth century.

With respect to the foreign metals found in minute quantities in these articles, although, with the exception perhaps of lead, they may all be fairly considered as accidental, and merely introduced as impurities in some one of the princi-

* Ann. Phil. 2. 209.

† M. Girardin found the composition of the "cloche d'argent," an ancient bell at Rouen, to be, copper, 71; tin, 26; zinc, 1.80; and iron, 1.20 = 100. (Ann. de Chim. et Phys. 50. 205.) The quantity of copper here is exceedingly small.

pal constituents, yet they by no means deserve to be neglected, as they may occasionally, in the consideration of antiquities, yield some collateral information. The lead which is found in many of the specimens, and has been previously detected in much larger quantity in some bronzes, might have existed as an impurity of the copper, but was more probably added either intentionally in the separate state, or in old bronze, which, particularly when used for statues, often contained this metal. Zinc was only observable in minute traces in three of the bronzes, but its presence in these was distinctly ascertained. In all probability, it was introduced along with the copper, and was derived from blende occurring along with the ore of that metal, and imperfectly separated from it. Though found in large quantity in some early Roman coins, I believe it has not before been detected in Celtic bronze. Iron might have come in with either of the constituent metals, and has been observed in previous analyses. Indeed, from its universal diffusion in nature, its presence in these alloys is not surprising. Our finding the rarer metal cobalt, though only in two instances, is more remarkable; these, however, are not the only antique bronzes in which it has been observed, as Mr. Phillips, in his valuable paper referred to above, notices it and nickel as occurring in several early coins, and in one Irish specimen, a celt, to the amount of .34 p. c. (with a trace of nickel). The minute quantities of the precious metals were perhaps derived from fragments adhering to old ornaments of bronze, which were afterwards remelted. It has been supposed that traces of silver found in one or two previous analyses were owing to the lead not having been refined, and this was probably often the case, but in two instances here (Nos. 1 and 2), it could not have been so, as no lead was present. Arsenic and antimony

have, I believe, not been hitherto noticed in similar alloys,* and existing in such very small quantity, are not easily detected; but by employing a separate portion of bronze for the purpose I determined accurately the question of their presence or absence. The fact of traces of them being found in the alloy is, of course, one easy of explanation. Indications of sulphur (and of carbon, by Mr. Donovan) have been observed in several specimens previously analysed; these, and the traces of arsenic and antimony are interesting, as rendering it at least probable that some of the copper used by the ancients was smelted from sulphuret of copper or copper pyrites (probably the chalcitis or misy of Pliny), or other ores of the same class, and that native copper and malachite did not, as some authors seem to suppose, constitute their only sources of the metal.

The question, from what countries were the copper and tin employed to such an immense extent by the nations of antiquity derived, is one of great interest, and has been already treated of, especially with reference to the source of the tin, by numerous authors of celebrity. They seem generally agreed, that the former of these metals was discovered and extracted at a very early period in several places in the south and east of Europe, and adjoining portion of Asia. At the period of the Trojan war, and at the time of the building of Solomon's temple, the supply of copper must have been most abundant, and the name frequently occurs at a still earlier epoch in the Pentateuch. The art of casting statues of bronze is ascribed by Pausanias to Rhœcus and Theodorus of Samos (about 700 or 800 B. C.), at which time it must of course have become quite common, though we have but little knowledge of the localities from which

* Except in one instance. Jahn (Ann. Pharm. 27. 338) found 8.22 p. c. of antimony in an ancient weapon from the ruined castle of Henneberg.

it was derived. When Pliny wrote, its principal sources were Cyprus, Campania, Gaul, and Spain, especially the last-named country. Although England now supplies a very large proportion of all the copper made use of in the world, there are no traces in history of any having been smelted here so early as the Celtic period, and the contrary seems to be proved by a passage in Cæsar, de Bell. Gall.,* where he says of Britain: "Nascitur ibi plumbum album in mediterraneis regionibus, in maritimis ferrum, sed ejus exigua est copia, *ære utuntur importato.*" Strabo also† enumerates gold, silver, iron, tin, and lead, among the products of Britain, but does not mention copper, the sixth of the then well-known metals, which, doubtless, he would not have omitted had he known of its being found here.

It appears certain, that by far the largest portion of the tin used in the manufacture of the bronze of antiquity was brought from Cornwall by Phœnician merchants, and by them distributed over the south of Europe, Syria, and Asia Minor. Strabo‡ and Pliny§ indeed state that it came from Spain, and tinstone does exist in that country in the province of Gallicia, but the quantity there found is not likely to have supplied the enormous demand for this metal; and their account is easily explained by the fact of the great commercial depot of the Phœnicians in the west having been situated at Tartessus (the Tarshish of Scripture) in the south of Spain, near Gades (now Cadiz). From this place the tin was brought to Tyre itself, as we learn from the book of Ezekiel‖ in the remarkable and important passage in which the merchandize of that great city is described

* Lib. iv. c. 34.

† Lib. iv. 305.

‡ Lib. iii. p. 219. ed. Almel.

§ Lib. xxxiv. c. 16.

‖ Ch. xxvii. ver. 12. In the next verse we are told that Tyre derived her "vessels of brass" (copper), as well as the "persons of men," from Javan, Tubal, and Meschech, names generally supposed to mean Greece and the north-eastern portion of Asia Minor.

—"Tarshish was thy merchant by reason of the multitude of all kind of riches; with silver, iron, *tin*, and lead, they traded in thy fairs." And the testimony of almost all the ancient writers who allude to the subject goes to show that this metal came from distant islands beyond the Pillars of Hercules, of which, however, they knew very little more than the name, Cassiterides; (which, as Professor Tychsen has ingeniously remarked,* from its probable connexion with the prefixes of many of the ancient British names—as Cassi, Cassivelaunus, is an additional evidence as to the real locality of these islands). It has been often observed, that the Phœnicians endeavoured to throw a mystery over this their distant commerce, guarding their monopoly with the most jealous care, and hence the ignorance on the subject amongst those who were their customers.†

Though Pliny‡ tells us of tin, "Nulli rei sine mixtura utile," yet it was obviously well known in the separate state, as even in Homer we read of the breast-plate of Agamemnon:

"Τοῦ δ' ἦτοι δέκα οἶμοι ἔσαν μέλανος κυάνοιο,
Δώδεκα δὲ χρυσοῖο, καὶ εἴκοσι κασσιτέροιο."

Il. xi. 24.

and the same poet mentions metallic tin in several other places. Hesiod does so too, and Aristotle and Pliny speak of it as a known and in their time common substance. Yet antiquities of this metal are very rare in England and Ireland; indeed there have been, I believe, but three instances recorded in which such have been found—all in England.§ Hence a single specimen found in the collection of the Royal

* In Beckmann's Hist. Invent., vol. ii. p. 209.

† Aristotle, however, the accuracy of whose accounts of subjects of natural history is truly surprising, distinctly mentions "*τὸν κασσιτερον τὸν Κελτικὸν.*"—*De Mirab. Auscult.*

‡ Loc. cit.

§ Phil. Trans., vol. xxiii. p. 1129, and vol. li. p. 13. Archæologia, vol. xvi. p. 137.

Irish Academy acquires considerable interest. It constituted the *core* of a hollow bronze ring of about four and a half inches in diameter, the thickness of the ring being about half-an-inch.

I easily recognised it as tin by its colour, and the resistance it offered to the knife, and on examining it chemically found it to be nearly pure, containing mere traces of iron and lead. Where partially exposed to the atmosphere it had acquired a coating of peroxide. From the way in which it is attached to the bronze, and the character of the latter, it would seem undoubtedly to belong to the same period with the other early bronze antiquities in the Museum.

In the same collection there is an earthen vessel apparently intended to be placed in the fire, in which were found several small fragments of bronze very much corroded, a brown earthy powder in which particles of the "ærugo" of bronze were observable, and a bit of a white metal of considerable lustre, and exhibiting a somewhat lamellar structure. This latter was hard and very brittle, so as to be easily reduced to powder in a mortar. There were no traces of corrosion on the surface. Specific gravity = 8·107. On analysis it gave in 100 parts.

Copper, ...	66.12
Tin, ...	30.62
Silver, ...	.13
Antimony, ...	1.91
Sulphur, ...	.11
	98·89

Thus, though an alloy of copper and tin, it differs totally from bronze in the proportion of its ingredients. The only analysis I have seen which comes near this is that of an antique Roman mirror by Klaproth,* in which he found, copper,

* Scherer's allgem. Journ. d. Chemie., No. 33.

62; tin, 32; and lead, 6 = 100. Whether the Irish alloy was intentionally made to be used for some similar purpose, or the proportion of tin was accidentally large, and the specimen was about to be remelted and perhaps copper added, is not easy to determine. The pulverulent substance found in the same vessel was neither an ore of any kind, nor a furnace product, but appeared on examination to have been merely dust of an earthy character mixed with the results of bronze corrosion, (probably the sweepings of a workshop or some such place.) The vessel and its contents undoubtedly constitute an interesting relic of early metallurgy.

Although *Zinc* in the metallic state was unknown, at least until the twelfth century, it seems certain that some of its ores were worked and used for making aurichalcum or brass at an extremely early period, the valuable properties of that alloy being well known and appreciated in Aristotle's time, although he speaks of it under the name of χαλκὸς Μοσσύνοικος as a rare variety of bronze. This Pliny also considered it, and it seems never to have come into common use amongst either the Greeks or Romans. Hence it is not surprising that no example of a brazen article of decidedly Celtic manufacture has yet been discovered. I analysed a fragment of a shallow basin from the district of Castlebernard, Co. Cork, recently presented to the Academy Museum, and found it to contain:

Copper, ...	72.58
Zinc, ...	25.29
Iron, ...	1.16
Lead, ...	.02
Tin, ...	Trace.
	99.05

The specimen was soft, of a bright brass-yellow colour, and specific gravity = 7.717. From its form, however, and composition, which is quite that of ordinary modern brass,

it is probably of very little antiquity, and does not at all belong to the same class as the really Celtic articles in the Museum ; and that therefore an alloy of copper and zinc of equal age with the latter is still to be sought for. Amongst German antiquities Göbel* found some of this composition, but I do not know to what date or people his specimens are assigned by archæologists.

Lead is another of the metals which was extracted from its ores and applied to many of the purposes for which it is used at the present day, at probably a period nearly as ancient as that of the introduction of copper. With the exception of native metals, no ore would be more likely to have come under the notice and attracted the attention of primitive metallurgists than galena, the commonest form in which it occurs, and from this the extraction of the lead itself would present scarcely any difficulty even with the rudest means for smelting. Mention is accordingly made of the metal amongst the Egyptians, Phœnicians, Greeks, Romans, and other nations of antiquity, who not only used it in its separate state for water-pipes and other mechanical purposes, but were also acquainted with the method of employing it in the refinement of gold† and silver.‡ In Britain, particularly in Derbyshire, numerous remains of lead-workings belonging to the time of the Roman invasion have been discovered, but I have seen no account of any relics of this metal of similar antiquity having been found in Ireland; and in the Museum of the Royal Irish Academy the only traces of lead that I could find were the cores of one or two reliquaries of thin gold plate or foil which are, I believe, considered as specimens of mediæval art. The interior surface of one of these cores, which was hollow, was considerably corroded, being covered with a greyish crust of carbonate, the pro-

* Schweig. 60. 407. † Theognis,—Γνωμαι. l. 1101.

‡ Jeremiah vi. 28. Pliny, lib. xxxiii. c. 6.

duction of which was probably accelerated by the contact of the gold. Some ancient lead from an abbot's coffin in the Cathedral of Christ Church, Dublin, which was deeply pitted by corrosion, yielded traces of sulphate along with the carbonate upon its surface, and on cupellation of the metal itself left a minute bead of silver.

Of weapons and implements of *Iron* numerous specimens have been found in Ireland, as well as throughout other parts of Northern Europe, and the period of their first introduction is looked upon by Celtic and Scandinavian antiquaries as a distinct epoch in the history of the early inhabitants of this part of the earth, marking the commencement of the Teutonic or Iron period, and probably about contemporaneous with the military expeditions of the Romans hither. Of these specimens I examined four, namely:—

No. 1. A sword found at Kilmainham, near Dublin. It is long and straight, adapted for both cutting and thrusting, and is one of those examined by M. Worsaae, the eminent Danish archæologist, on visiting the Museum a few years ago, and declared by him to agree perfectly with the Norse swords preserved at Copenhagen and Stockholm. The blade was covered by a thick coat of rust, on removing which the remaining metal was re-forged as the simplest way of determining its character, and turned out not to be steel, but moderately good soft iron incapable of being hardened by quenching when hot in water. On solution in dilute sulphuric acid it left a very slight black sediment consisting of carbon with traces of phosphorus.

No. 2. A knife, also found at Kilmainham; still more corroded than the last, there being, in fact, very little metal left. The fracture was very close-grained, and of a bluish-white colour; and, on re-forging, it proved to be steel of an inferior quality, leaving, on solution in a dilute acid, carbon containing phosphorus and silica, the quantity of which was,

however, not determined. The specimen is, however, probably a very modern one, and ought not to be compared with the others here described.

No. 3. A nail from Dunshaughlin in the Co. Meath. It was not nearly so much corroded as the last two specimens, and the rust was hard and closely adherent, whereas that on the sword and knife was quite loose and easily detached. On the crust of oxide some traces of the blue phosphate of iron were observable, and more was to be found on breaking it off from the metal. The latter, on re-forging, proved, as might have been expected, to be soft iron, containing, I found by chemical examination, a large proportion of phosphorus as compared with the other specimens.

No. 4 was another knife, of a small size, narrow-bladed, and thick on the back, discovered at Strokestown in the Co. Roscommon. It was covered by very little rust as I got it, but had apparently had some corrosion previously removed. It consisted, not of steel, which it rather resembled in appearance, but merely of malleable iron of excellent quality, which dissolved almost perfectly in dilute sulphuric acid, leaving a barely visible trace of carbon, and affording no indications of phosphorus.

From these experiments we see, so far as their limited number renders it allowable to judge, that the really ancient weapons of this kind found in Ireland do not consist of steel; which would be in itself an interesting fact if confirmed by further investigation, as showing that the early Scandinavians and Celts were able to make good malleable iron in the first instance, but were not acquainted with the method of giving it the superior hardness and elasticity of steel by any after-process, though it is plain from many passages in the Greek and Roman authors,* that the lat-

* See Aristotle, *De Mirab.* Pliny, lib. xxxiv. c. 14. Dr. Pearson (Phil. Trans., 1796) found all the supposed iron weapons from Lincolnshire which he examined to consist of steel.

ter substance was well known to them.* The subject, however, demands further investigation.

Having now concluded the account of the metallic antiquities, I may mention the results of my examination of some other objects, principally used for ornament, which are contained in the same collection whence the former were derived. And first of—

PRECIOUS STONES.

Of these I found seven varieties, at least so many according to the classification of the jeweller, though they are not all distinct mineralogical species, viz. sapphire, beryl, turquoise, garnet, amethyst, clear rock-crystal, and chalcedony. But from the character of the settings of these gems they plainly belong to very different epochs. The determination of the dates when they were used as ornaments, therefore, is altogether a question for the antiquarian, and I do not know to what periods these individual specimens are referred; but, with the exception, perhaps, of some of the articles of crystal, none of them seem to belong to that of the original Celtæ, the makers and users of the bronze and gold objects above examined. Some of the amethysts occurring in crosses and similar ecclesiastical relics, are merely the uncut terminations of quartz crystals of the common form, no part of the prism, but merely the hexagonal pyramid being visible. I may mention also here, that the sapphires, which are small and uncut, have in all probability been found in the Co. Wicklow, with rolled pebbles of the mineral occurring in which county they agree perfectly in external characters.

* It is curious to find that up to rather a late period the opinion prevailed that (the compound) steel was only a purer variety of iron. Thus, we read in the Margarita Philosophica (Basil, 1523), "Chalybs est ferrum purgatum et depuratum per ignitiones et extinctiones multas; unde efficitur unctuositas minoris, et faciliús quam ferrum frangitur, nec omnino in pondere æquiparantur."

AMBER

Is the material from which many of the very earliest ornaments of Celtica and Scandinavia were manufactured, according to Worsaae, who refers such to the primeval or stone period; and of these the Royal Irish Academy possesses many specimens, both worked into beads, and in rude, unshapen lumps, none of them, however, of large size. Four of the beads which I examined, of different degrees of transparency and colour, were quite unchanged in chemical properties, and in appearance presented nothing at all remarkable, except one, which, on being split, was found to be white and nearly opaque (wax amber) in the interior, while the exterior, including the surface of the hole piercing it, was orange-yellow and transparent, like the more ordinary variety of this substance, the change extending to the depth of about one-twentieth of an inch. This must, I imagine, have been the result of age; unless indeed the bead had at some time been immersed in oil, or any other similar fluid, which had penetrated it to the extent described.

JET.

Ornaments of this material, belonging to the same primitive people as those of amber, are not uncommon in the north of Europe. Two or three fragments examined proved to be, as one would naturally expect, unaltered specimens of this variety of coal.

COLOURED GLASS BEADS.

Beads of glass, either uniformly stained of a single colour, or, in some instances, exhibiting a second colour arranged in spots and streaks upon the first, are frequently found, especially in the tumuli of England and Denmark; and seem to have been regarded not only as personal orna-

ments, but also as amulets or charms, and as such to have been deposited with the dead. They occur of several distinct colours; but the most ordinary, at least of those in the Museum of the Royal Irish Academy, are two shades of blue, a black (in reality intensely deep green), a very pale sea-green, and white; of each of which I received a specimen for qualitative analysis.

No. 1 was a very fine, dark-blue bead, quite resembling good modern cobalt glass in colour, but full of minute air bubbles. By fluxing with an alkali, solution in muriatic acid, and the application of the usual re-agents, the colouring matter was found to be oxide of cobalt, but the glass also contained a trace of copper. Whether the latter was accidental, or, being known to tinge glass blue or green, was added with the intention of improving the colour, it would be impossible to say. It was contended by Gmelin* that the blue glass of the ancients was not stained by cobalt, but iron (that it was analogous to ultramarine), and an ancient specimen of a sapphire blue colour, analysed by Klaproth,† gave no indications of the former metal; but Sir H. Davy‡ found cobalt in all the glass vessels of this colour from the tombs of Magna Græcia, and the same colouring material has been detected in the beads found upon Egyptian mummies. The present is, therefore, but an additional instance of the use of this metal for a single purpose being known long before it or any of its preparations had been obtained in a state approaching purity.

No. 2. A bead of so dark a bottle-green colour as to appear at first sight quite black and opaque. In very thin splinters it was translucent, and of the above tinge. The colouring material was oxide of iron, used in very large quantity, and traces of manganese were also distinctly

* Götting. gel. Anz., 1776. † Beiträge, p. 144.
‡ Philosophical Transactions, 1815, p. 108.

perceptible. The specimen was from Templepatrick, in the county of Antrim; was nearly spherical, well shaped, and had a finely polished surface.

No. 3 was a blebby, light-blue bead, verging on green. But for the air bubbles contained in it, it would have been nearly transparent.—From Kilmainham. The colour was owing to oxide of copper; and both in the staining of the glass, and in forming the bead, the specimen was a very rude result of early art.

No. 4 was a flattened bead, also from Kilmainham. It was more nearly transparent than any of the others, and had only a very faint tinge of sea-green, so pale that it probably was not intentional; on the contrary this would seem more likely to have been an attempt at colourless glass, which we know was more highly valued by the ancients, at least in the south of Europe, than any other. I could detect no colouring metallic oxide in the present specimen, except the merest trace of oxide of iron.

No. 5. An opaque white bead, of a flattened form, from the same locality with the last. On examination it proved not to be glass at all, but pure crystalline white marble (carbonate of lime), which had been very neatly cut to the required shape, and the surface well polished. This material has not, I believe, been hitherto noticed among those employed in making these primitive ornaments.

From their occurrence at the same locality with the iron weapons above mentioned, which M. Worsaae considers to be certainly relics of the Norse "vikings," these beads would seem probably to have come over here from Scandinavia, and not to have been of native Irish manufacture. But whence the primeval inhabitants of Denmark and Norway derived their supply of such trinkets seems to be quite unknown. Italy and Egypt have both been mentioned as possible sources, principally on the ground that similar arti-

cles have been found in both countries, and that both possessed the art of making glass at a very early period; but as yet nothing certain appears to have been determined, beyond the general opinion that they came from the south of Europe, the method of making them being unknown over the whole of the north. The results of my examination agree very well with those of some of the specimens of Klaproth and Sir H. Davy;* but further investigation of the Celtic articles (and indeed of those from the south of Europe) would be important in order to elucidate the history of this ancient manufacture, as it is only from the qualitative analysis of numerous examples varying in date and locality that we can hope to derive any valuable general information on the subject.

Another highly interesting branch of an inquiry as to the means of decoration possessed by the ancients is that concerning their

PIGMENTS,

and hence I have been most anxious to examine such remains of this kind as might be in existence in Ireland; but have only succeeded as yet in obtaining specimens (used in fresco painting) from a single locality, namely, Slane Abbey, in the county of Meath; and these probably do not belong to an earlier date than 1512, as the Abbey, originally established in the seventh century, was refounded in that year. There were six varieties of colour examined, all of which had been laid on upon a uniform white ground of about the one-twentieth of an inch in thickness, or perhaps a little thicker, as part of the ground had, no doubt, been lost in removing the stucco from the walls. The coats of colour were a little thinner, but were not uniform, being thicker in some places than others; they were all mixed with an oily substance used in very small quantity, which was soluble in alcohol

* Loc. cit.

and ether, and reprecipitable from the former on the addition of water; want of material prevented the possibility of determining its nature more accurately. The ground or basis upon which the colours were laid consisted of carbonate of lime mixed with a little silica, or rather white siliceous clay. It, as well as the colours themselves had been carefully and finely ground. The results with respect to the individual pigments were as follows:—

No. 1 was a dull red, almost a brick colour, but somewhat brighter. Heated before the blowpipe on charcoal, it fused into a black shining bead, and in the reducing flame gave globules of a soft, white metal, which on examination proved to be lead. Digested in dilute nitric acid, it partially dissolved under effervescence. The solution gave with hydro-sulphuric acid a black precipitate of sulphuret of lead, and with ammonia after filtration a slight reddish-brown one of peroxide of iron, containing a trace of alumina. On fluxing the residue insoluble in nitric acid with carbonate of soda, it was found to consist of highly ferruginous silica. Hence this colour appears to be an impure oxide of iron, or perhaps iron ochre, mixed with carbonate of lead.

No. 2. A pale yellow verging on white. Before the blowpipe it behaved nearly in the same manner as the red, but became considerably darker by the first application of the heat, before fusion. Treated in the same way as the last, it proved to be a light yellow ochre, mixed with a large proportion of ceruse, and containing a good deal of the oily matter with which the colours appear to have been mixed.

No. 3. A light blue; the only one of the colours which had any pretensions to brilliancy. In the specimens which I had, it invariably occurred over a coat of the red, No. 1; hence it probably was picked out or cut through in some places, so as to produce a pattern of blue in relief on the red ground.

It dissolved to a great extent with effervescence when heated in nitric acid, and the solution, on adding excess of ammonia, gave a pale blue solution of oxide of copper, and a copious precipitate of oxide of lead. The insoluble residue was fluxed, and consisted of silica, with alumina, and oxide of copper, and probably an alkali. Hence this colour was partly a copper frit of the same kind with that found by Sir H. Davy, in the blue pigments examined by him in Italy, but it differs from these latter in that some of the copper exists in a state soluble in acids, I believe, as carbonate. Before the blowpipe, this and all the remaining colours yielded metallic lead when heated on charcoal, and empyreumatic products in a closed glass tube.

No. 4. White. This turned out, on solution in nitric acid, and the application of the proper re-agents, to be slightly impure carbonate of lime, the same, in fact, as the basis of all the colours, though laid on in a separate layer. The fact of this being the white employed, and not white lead, which yet was mixed with the other pigments, would seem to indicate either that the latter substance was prepared of so impure a character, as not to be a good white, or that it was known to darken by long exposure, where traces of sulphuretted hydrogen were present in the atmosphere, and therefore was rejected as not a permanent colour.

No. 5. A greyish black. It became white by the action of the blowpipe flame, and dissolved in nitric acid with copious effervescence, leaving a slight carbonaceous residue of a black colour, perfectly dissipated, with the exception of a trace of silica, by heating to redness for an instant on platina foil. The nitric acid solution contained nothing but lime. This, therefore, was a mixture of carbon in some form, probably lamp-black with carbonate of lime.

No. 6 was a dull brown, which proved to be an ochre, containing silica, alumina, lime, and a large quantity of

oxide of iron, analogous to Nos. 1 and 2, but of a different shade. It was mixed, like them, with carbonate of lead.

Such are the results of the examination of these colours, results which, as far as they go, agree to a remarkable extent with those of Sir H. Davy's important investigation* of the ancient Roman pigments above referred to. The materials used are in each instance the same, or very nearly so, which is not so much to be wondered at, however, when we consider that most of these materials are the commonest and most easily obtained substances for the purpose, requiring but little preparation, and of a durable and stable character; hence naturally selected by the early artist, and, when once in use, not likely to cease to be so from the knowledge of them dying out, as that of difficult and rare preparations may easily do. Two points of difference are, however, to be found between the Roman pigments and these Irish ones, namely, the use of an oily material for mixing the colours from Slane Abbey, whereas no such was employed by the Romans in their fresco paintings; and the occurrence in the former of large quantities of ceruse, or white lead, which, although known and described by Pliny and Vitruvius as a common colour, was not found by Sir H. Davy in any of the specimens examined by him; both which circumstances tend to show the more modern character of the Irish pigments.

Besides the antiquities above described, I have obtained specimens of, and made some experiments upon, other classes of Celtic remains, as the materials of the ancient cinerary urns, the human bones burned and unburned from sepulchral tumuli, ancient leather, &c.; but as yet the results are too few and incomplete for presentation to the

* Philosophical Transactions, 1815.

faculty. Indeed, it will be seen that the present investigation is very far from exhausting the subject with respect even to the classes of objects already discussed, rather serving to show some archæological questions which may be advantageously asked by the assistance of chemical research, than affording answers to any of those already debated; yet the analyses and experiments above described are not, I think, absolutely barren in results of interest, and at least put on record a number of facts concerning the materials employed in Ireland at a very early period for various purposes of the arts, which may possibly in some degree assist the researches of archæologists.

THE END.

14.

Ueber die

BESTANDTHEILE DER CANTHARIDEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

K. A. GOESSMANN
aus Fritzlar.

Göttingen,
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.
1853.

Soweit man in der Geschichte der Heilkunde zurückgeht, findet man die Cantharide als eines ihrer geschätztesten Hülfsmittel angeführt. Hippocrates erwähnt schon derselben, bezeichnet sie mit dem Namen *Καν θαρις*, und schildert ihre Wirkungen, denen ähnlich, welche die bei uns jetzt gebräuchlichen Canthariden zeigen. Dioscorides kennt schon zwei verschiedene Arten, führt sie unter dem Namen Cantharis oder auch Buprestis auf, schildert ziemlich genau ihre Wirkung beim innern Gebrauch und beschreibt sie so ausführlich, dass man dieselben mit ziemlicher Sicherheit zu einer unsern Canthariden sehr nahe stehenden Gattung, Mylabris Fabritii, rechnen kann [1]). Dieselbe Vermuthung geht aus Plinius Histor. naturalis XXIX. 6, 24. hervor. Galenus erwähnt ihrer ausführlich in seiner Expositio vocabulorum Hippocratis, ist mit ihren innern und äussern Wirkungen vertraut, wendet sie bereits in verschiedenen Formen an, und schildert schon ihre gefährliche Wirkung bei unvorsichtigem innerlichem Gebrauch.

Wenn man nun auch nach den Beschreibungen des Dioscorides, sowohl hinsichtlich ihrer äusserst durchgreifenden Wirkungen, als auch ihrer zoologischen äussern Merkmale allgemein anzunehmen genöthigt ist, die Buprestis oder Cantharis der Alten für verschieden von den jetzt in Deutschland officinellen Canthariden zu halten, und man mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen kann, dass

---

[1]) Sprengels Commentar des Dioscorides. II. Buch. Cap. 64.

dieselben der erwähnten Gattung Mylabris Fabritii angehören, so herrschen doch zwischen den Zoologen noch Verschiedenheiten in der Meinung, welcher Varietät dieser Gattung sie zuzurechnen sein möchten. In frühern Perioden hielten einige Mylabris Cichorii Fabr. (Meloe Cichorii Linne) mit derselben für identisch. — Doch kommt dieselbe nach neuern Untersuchungen nur in China und Ostindien vor, von wo sie jetzt ziemlich häufig als Ersatzmittel für unsere Canthariden eingeführt wird. Dieselben sollen nach Mittheilungen von Waitz, der sie als Cantharis javanica beschreibt, an Wirksamkeit die Unserigen übertreffen. Insoweit also würde dies der Schilderung des Galenus in Betreff ihrer grossen Wirksamkeit entsprechen, doch tritt dieser Vermuthung entschieden der Umstand entgegen, dass sie nicht in Südeuropa vorkommen. Mit mehr Gründen dagegen werden von andern Naturforschern dafür gehalten Mylabris Fuesslini Panzer [2]) und Mylabris trimaculatus Fabr. seu Lydus trimaculus Fischer [3]). Dieselben werden jetzt noch allgemein in Südeuropa gefunden. Doch finden sich ausser diesen beiden Varietäten noch Mylabris Ononis Dahl, M. variabilis Dejean, M. fasciato-punctata Tauscher in Griechenland und dem übrigen Süden Europas, die ähnliche Wirkungen haben, und es lässt sich daher wohl mit Recht vermuthen, dass mehrere Varietäten derselben gleichzeitig Anwendung fanden. — So ist nach neuern Berichten Landerer's in Athen noch jetzt Mylabris variegata ein sehr geschätztes, leider aber oft unvorsichtig gebrauchtes Volksmittel in Griechenland.

Ebenso wie nun in Griechenland und Italien die angeführten in diesen Ländern lebenden Varietäten die-

---

2) Burmeister in seiner Entomologie. I. Band. 618.

3) Leunis Synopsis der drei Naturreiche. I. 218.

ser Käfer-Gattung, als zunächst zugänglich, in Gebrauch kamen, so haben auch in andern Ländern, die daselbst vorkommenden verwandten Varietäten und Gattungen als gleich oder ähnlich wirkend, Anwendung gefunden. Dieses geschah wohl zunächst in Europa auf Veranlassung griechischer und römischer Aerzte, denen die Wirksamkeit der andern Arten bekannt war, wiewohl zu vermuthen ist, dass unabhängig hiervon man auch anderwärts mit der Wirksamkeit dieses Käfers bekannt geworden sein mag, die so eigenthümlich und so unmittelbar zu beobachten ist, dass sie überall leicht zu entdecken und anzuwenden war, wo diese Thiere vorkamen. Daher findet man auch in den verschiedensten Ländern zu denselben Zwecken die verschiedensten Arten und Varietäten angewendet. Während in Ostindien und auf den Südseeinseln die daselbst vorkommende Lytta Gigas Fabr., L. violacia Ratzeburg und Brandt, L. ruficeps Illiger und Mylabris Cichorii angewendet werden, wendet man in Brasilien die Lytta atomaria Germar an, in Nordamerika die L. marginata, atrata, cinerea, vittata Fabr., im mittlern Europa die in Italien, Spanien, Frankreich, Deutschland und selbst in Schweden, Russland und Sibirien vorkommende Lytta vesicatoria Fabr. (Meloe vesicatorius Linne, Cantharis vesicatoria Latreille).

Lytta vesicatoria Fabr., bekannt unter dem Namen spanische Fliege oder Pflasterkäfer, ist es, welche jetzt in Deutschland allgemein officinell ist, und die ich zum speciellen Gegenstand dieser Abhandlung, besonders in chemischer Beziehung, gewählt habe.

Diese Lytta gehört zur Familie der Trachelophora, II. Abtheilung (Heteromera) der Ordnung Coleoptera (Burmeister). Sie erreicht eine Länge von sechs bis neun Linien und eine Breite von zwei bis drei Linien; hat einen fast herzförmigen Kopf und einen gefurchten Scheitel.

Das Kopfschild ist grün mit Goldglanz, fein punktirt und zottig behaart. Die Fühler sind fadenförmig dunkel gefärbt, nicht sehr lang und elfgliedrig. — Das erste Glied ist trichterförmig — keulenförmig, nach oben sehr verdickt, grün, fein behaart; das Zweite ist das Kleinste und rundlich; das Dritte ist kürzer als das Erste, und das Letzte ist verkehrt walzenförmig — kegelförmig, etwas gekrümmt und unter der Spitze verdickt. Bei dem Männchen sind die Glieder dicker und länger als bei dem Weibchen. Die beiden Augen sind gross, flach, länglich eiförmig, dunkelbraun und matt. — Der Thorax ist fast viereckig und goldgrün, fein punktirt, weisslich und zottig. Das Schildchen ist deutlich, dreieckig und goldgrün mit zwei Längsfurchen. Die Oberseite des aus acht Ringen bestehenden Hinterleibes ist blaugrün. Die Flügeldeckel sind biegsam, dünn, schmal, gleichbreit und am Ende abgerundet, etwas länger als der Leib, mit zwei zarten Längsfurchen und sehr feinen netzartigen Runzeln; oben hochgrün mehr oder weniger ins kupferfarbige schimmernd, glänzend, unten braun. Sie liegen flachgebogen, gerade, längs des Leibes. Die hierunter liegenden Flügel sind sehr dünn, feingeadert, durchsichtig und hellbraun. Die Beine sind schlank und fein behaart. Die Männchen haben am untern Ende des Schienbeins einen Sporn und bei den Weibchen endet dasselbe in zwei Dornen. Der ganze Käfer besitzt einen eigenthümlichen prachtvollen Glanz und schimmert von der Seite betrachtet in's Blaue. In grösserer Menge verbreiten sie einen eigenthümlichen mäuseähnlichen Geruch, der besonders in der Begattungszeit auffallend stark sein soll. Dem Sammler so wie denen, welche sich längere Zeit in der Nähe derselben aufhalten, sollen diese Ausdünstungen oft unangenehme Zufälle bereiten, und besonders heftige Augenentzündungen hervorrufen.

Aller Wahrscheinlichkeit nach sind die Canthariden den Deutschen durch die gelehrten Schulen der Araber in Spanien als Heilmittel zugeführt worden. Die ältesten medicinischen Schulen scheinen sie besonders als innerliches Mittel geschätzt zu haben, Hippocrates soll sie besonders nur innerlich empfohlen haben; als Specificum gegen Wasserscheu hatten sie Jahrhunderte hindurch einen bedeutenden Ruf. Die gefährlichen Nebenwirkungen, so wie die oft traurigen Folgen bei unvorsichtiger innerlicher Anwendungsweise brachten sie jedoch in dieser Beziehung so in Verruf, dass verschiedene Collegiums-Beschlüsse den Aerzten in einzelnen Ländern die innerliche Anwendung bei Strafen untersagten. 1693, berichtet Pereira, verurtheilte der Präsident des College of Physicians den Dr. Gronvelt in Newgate, weil er es gewagt hatte dieselben innerlich anzuwenden, und zu Tourneforts Zeiten wurde in Frankreich der Verkauf derselben als gemeinschädlich direct untersagt.

Die Wirkungen der Canthariden auf den lebenden Organismus sind sehr eigenthümlich und energisch und werden, wie es scheint, allein oder wenigstens hauptsächlich von dem in ihnen enthaltenen eigenthümlichen, krystallisirbaren Stoff, dem Cantharidin, bedingt. — Innerlich in kleinen Gaben bis zu einem Gran befördern sie die Absonderung der Schleimhäute und besonders der Harnblasenschleimhaut, die sich aber bis zu den gefährlichsten Entzündungen, dem Blutharnen und dem heftigsten Priapismus und Tod steigern können, selbst dann, wenn kleine Dosen anhaltend gegeben werden. Ihre Wirkungen erstrecken sich demnach vorzugsweise auf die lymphatischen und serösen Gewebe; doch wirken sie auch, besonders bei grössern Gaben auf das Nervensystem, erregen Kopfschmerz, Störung des Sensoriums, Delirien, tetanische Convulsionen und oft Tod. — Indivi-

duelle Disposition scheint jedoch mehr oder weniger energische Wirkungen zur Folge zu haben. — Die Geschichte der Medicin führt eine Reihe von Belegen hierfür auf [3]). Ihre auffallendste und nützlichste Eigenschaft, ist die entzündende und blasenziehende Wirkung, die sie auf die Haut ausüben. Darauf beruht ihre Haupt-Anwendung, und als kräftiges Vesicans haben sie ihren alten Ruf stets bewährt. Nur unvorsichtige Anwendung bedingen meistens die beobachteten nachtheiligen Folgen, obgleich auch hier die Erfahrung gezeigt, dass ihre äusserliche Anwendung manche Vorsicht erheischt, denn auch hier kommt sehr die Individualität und der Ort ihrer Anwendung in Betracht. Die Formen, in denen man sie äusserlich anwendete, wechselten sehr; Aretaeus führte die Pflasterform ein, Galenus bediente sich öliger Auszüge, viele Andere empfehlen weingeistige Auszüge oder wenden sie in Substanz zerkleinert an.

Ihr gefährliches Wirken gab sowohl durch Unvorsichtigkeit als auch Missbrauch schon öfters Veranlassung zu Medico-Legaluntersuchungen. Man bemühte sich deshalb vielseitig einen Beweis für ihre Anwesenheit zu finden; besonders haben Orfila und Forster vielfache Versuche an Thieren angestellt, jedoch nur unsichere Resultate erzielt. Eine directe chemische Nachweisung des Cantharidins ist bis jetzt unmöglich. Es bleibt deshalb kein anderer Beweis übrig, als neben der physiologisch-anatomischen Feststellung der beobachteten Krankheitssymtome, Theile der Käfer selbst nachzuweisen. — Dies soll nach Orfila mit den Flügeldeckeln der Fall sein können, indem Käfer mit ähnlichen Flügeldeckeln nicht giftig sein sollen, und die Flügeldeckel selbst sehr fest in den Magenhäuten haften, und so schwer zerstörbar sind,

---

[3]) Marx, von den Giften.

dass es ihm möglich war die Stücke derselben in einem neun Monate beerdigten Leichnam noch nachzuweisen.

So frühzeitig man nun auch ihre Wirkungen kannte, so sehr verschieden waren bis auf die neuere Zeit noch die Erklärungsweisen, welche man sich von der Ursache gab. Die ältern medicinischen Schulen schreiben die Wirkungen der ganzen Masse des Thieres zu. Diese von Galen aufgestellte Ansicht wurde noch in späten Jahrhunderten vertheidigt, wie bei dem damaligen Stand der Wissenschaft nicht anders zu erwarten war. Andere suchten den Grund mehr durch eine mechanische Wirkung zu erklären. Diese sich selbst widersprechende Ansicht fand auffallenderweise so viel Anhänger, dass es Schrader noch der Mühe werth hielt, das Ungereimte dieser Ansicht zu widerlegen, indem er angiebt, unter dem Microscope keine Organe wahrgenommen zu haben, dem eine solche mechanische Wirkung zuzuschreiben sei. —. Am entschiedensten war jedoch schon Neumann[4]) dieser Ansicht entgegengetreten; er legte das Grundlose der Ansicht einer mechanischen Wirkungsweise dar, indem er darauf hinwies, dass auch die Canthariden-Tinktur, also ein weingeistiger Auszug von Canthariden, dieselben Wirkungen hervorbringe. Er machte ferner darauf aufmerksam, dass man sie ebensowenig in einem Gehalt eines caustischen Mittels zu suchen habe, da sie die todte Haut nicht ätzen und überhaupt nur auf den lebenden Organismus einwirken, und sucht nachzuweisen, dass die specifische Wirkung der verschiedenen Medicamente aus dem Thierreich, insbesondere bei den Canthariden in einem eigenthümlichen Stoffe zu suchen sei, der in diesem Fall von der Haut resorbirt werde, und so auf die lym-

---

[4]) Dessen Chemia medicina dogmatico-experimentalis. Tom. III. de Cantharidibus.

phatischen Gefässe im Allgemeinen einwirke. — Diese Ansicht Neumanns hat deshalb noch besonderes Interesse, weil er bei genauer Kenntniss der chemischen Leistungen seiner Zeit, schon sehr klar und deutlich den Nutzen einsah, welchen die chemischen Forschungen in dieser Richtung gewähren. — Seine Hülfsmittel waren jedoch noch so beschränkt, dass es ihm nicht gelingen konnte, den nur schwer isolirbaren, eigentlich wirksamen Bestandtheil zu entdecken. Er sah nur, dass im weingeistigen Auszuge das Wirksame enthalten sei und erklärte ihn für einen resinösen Körper. Der von ihm bezeichnete Weg der Bearbeitung fand bei Aerzten und Chemikern vielseitige Anerkennung und führte im Laufe der Zeit zu den Forschungen und Resultaten, deren sich die medicinische Chemie, unterstützt durch die stets sich mehrenden Hülfsmittel, in diesen Tagen erfreut.

Nach Neumann bearbeitete zunächst der französische Arzt Thouvenel [5]) die Canthariden wieder. Er behandelte dieselben mit verschiedenen Lösungsmitteln und fand als besonders vortheilhaft zur Isolirung des wirkenden Princips eine Mischung von Alkohol und Wasser geeignet. Als Bestandtheile fand er:

1) parenchymatisches Gewebe, welches zurückbleibt und die Hälfte beträgt;
2) gelbgrünes Extract, von sehr bitterm Geschmack;
3) ein gelbliches geschmackloses Oel, von der Farbe der weingeistigen Tinktur;
4) eine feste grünliche ölige Materie; sie betrug ein Zehntel vom Gewicht der Canthariden und schloss die wirksamen Principien ein.

Die Hauptschwierigkeiten zeigten sich ihm bei der Trennung der extractiven Bestandtheile von den ölartigen.

---

5) Crells chemisches Journal 1780. pag. 146.

1803 unternahm Beaupoil[6]) eine neue Untersuchung der Canthariden, und behandelte dieselben in einer Abhandlung in folgender Bezeichnung: a) in naturhistorischer, b) medicinisch geschichtlicher, c) chemischer und d) physiologischer. Seine Resultate in chemischer Beziehung sind ähnlich denen Thouvenels. Er untersuchte die erhaltenen Producte näher und fand das Wirkende und Riechende besonders in der fettigen Masse concentrirt. Diese war in Alkohol und Aether löslich und schien an der Luft unveränderlich zu sein. Sie schmolz zu einem ölartigen, wenig durchsichtigen Fluidum und verseifte sich schon in der Kälte mit ätzenden Alkalien. Ausserdem ist noch bemerkenswerth, dass er im wässerigen Infusum der Käfer eine freie Säure fand, über deren Natur er nicht ins Klare gekommen ist. Die ganze Abhandlung schliesst er mit der Zusammenstellung der gefundenen Resultate. Er giebt an in einer Unze Canthariden gefunden zu haben:

Schwarzen Stoff	1	Quentchen	2	Gran
Gelben Stoff	1	—	2	—
Grünen Stoff	1	—	8	—
Parenchyma	4	—	36	—
Säure (unbestimmbare Qualität)				
Phosphorsauren Kalk	12	Gran		
Kohlensauren Kalk	2	—		
Schwefelsauren Kalk und Chlorcalcium . .	4	—		
Eisenoxyd	2	—		

Seine physiologischen Versuche scheinen ziemlich unvollständig vorgenommen zu sein. Er experimentirte an sich selbst und gelangte zu dem widersprechenden und

---

[6]) Annalen de Chem. Tom. 48. p. 29.

vielfach widerlegten Resultate, dass die grüne fettige Materie äusserlich reizend wirke, und innerlich gebraucht, keine nachtheiligen Wirkungen auf den Organismus ausübe. Das wässerige Extract fand er ebenfalls, wenn auch schwächer, wirkend. Dies findet seine vollkommnere Bestätigung in einer spätern Arbeit, bei der ich hierauf zurückkommen werde. Auffallend musste es aber sein, dass die Extractmasse anders wirken sollte, als die Fettstoffe.

Bei dem Interesse mit dem schon längst Forschungen nach dem durchgreifend wirkenden Princip vorgenommen, konnten keineswegs die von Thouvenel und Beaupoil gefundenen Resultate genügen. Sie dienten im Gegentheil nur dazu das Interesse hierfür erneut in Anregung zu bringen.

Robiquet[7]) unternahm es mit gehöriger Würdigung der bekannten Thatsachen eine gründlichere Untersuchung vorzunehmen. Er ging hierbei von der Ansicht aus, dass einestheils die vorhandenen Analysen nicht die Genauigkeit besässen, um alle Wirkungen der Canthariden auf den Organismus zu erklären, und dass es anderntheils höchst unwahrscheinlich sei, dass diese Thiere zwei Principe enthalten, die ähnliche Eigenschaften zeigen und verschieden wirken sollten, wie Beaupoil behauptet hatte. Vielfache und oft vergebliche Versuche stellte er an, um das Wirkende zu isoliren, was ihm auch endlich gelang. Ich will hier die Hauptpunkte aus seiner ausführlichen Arbeit folgen lassen.

Seine Untersuchung liess er in zwei Abtheilungen zerfallen und zwar

a) in die Untersuchung auf die wirkende Materie und

---

7) Annal. de Chemie. Tom. 76. p. 302. 1811.

b) in die Untersuchung auf die von Beaupoil gefundene Säure.

Um das blasenziehende Princip zu isoliren schlug er folgenden Weg ein: Gröblich zerstossene Canthariden wurden mehrmals mit Wasser ausgekocht, und zwar so lang als sich das Wasser noch färbte. Das Decoct hatte eine rothbraune Farbe, röthete Lackmus und besass in hohem Grade die blasenziehende Eigenschaft. Die durch die wässerigen Abkochungen erschöpften Canthariden, trocknete er und behandelte sie mit Alkohol. Er erhielt hierdurch eine grüngefärbte Tinktur, die er an der Luft verdunsten liess. Auf diese Art sammelte sich als Rückstand ein grünes, flüssiges, keineswegs aber blasenziehendes Oel. Etwas hiervon an den innern Rand der Lippen, einer sehr reizbaren Stelle, gestrichen, zeigte keine Spur einer Blasenbildung oder Entzündung. Hierdurch widerlegte er zunächst die Resultate Beaupoils und Thouvenels, dass die Fettmasse die Wirksamkeit bedinge. Die wässerigen blasenziehenden Decocte dampfte er zur Extractdecke ein und digerirte den Rückstand mit grösseren Mengen Alkohol. Hierdurch theilt sich derselbe in eine gelbe, zähe, leicht lösliche, und in eine schwarze unlöslich zurückbleibende Masse. Dieser Rückstand wurde mit Alkohol vollständig erschöpft, so dass eine wässerige Abkochung desselben nicht die entfernteste blasenziehende oder reizende Wirkung zeigte. Nach vielfältigen resultatlosen Versuchen darüber, ob die gelbe Masse ihrer ganzen Menge nach blasenziehend wirke, oder ob nur ein Bestandtheil in derselben, behandelte er die ganze Masse mit Aether. Derselbe mischte sich erst nach mehrstündigem anhaltendem Schütteln damit; färbte sich gelblich und hinterliess nach dem klaren Abgiessen beim Verdunsten an der Luft kleine, glimmerartige Blättchen, die in eine gelbe Flüssigkeit eingehüllt waren. Durch Digeriren

mit Alkohol entfernte er die gelbe Materie; die Krystalle wurden wenig hierdurch angegriffen. Die rückständigen, kleinen Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt und getrocknet; sie lösten sich jetzt nicht mehr in Wasser, dagegen in kochendem Alkohol, aus dem sie sich beim Erkalten wieder bildeten. Durch Umkrystallisiren wurden sie gereinigt. Vermuthend, dass dieses das reine blasenziehende Princip sei, machte er Versuche damit und fand, dass $^1/_{100}$ von einem Gran an die innere Lippe eingerieben, nach einer Viertelstunde schon Schmerz und Röthung der Stelle verursachte und nach kurzer Zeit Bläschen erzeugte. In der Absicht diese heftige Wirkung zu mildern, strich er etwas Cerat auf die schmerzhafte Stelle. Die Bläschen vermehrten sich jedoch im Gegentheil hierdurch, indem sich die Substanz im Fett löste und so energischer wirken konnte. — Die abgeschiedene gelbe Materie zeigte sich ganz indifferent bei ähnlichen Proben.

Die Schwierigkeiten bei der ganzen Trennungsprocedur liegen in dem ölartigen grünen und dem gelben Körper. Die Behandlung mit vielem kochendem Wasser, und grössere Mengen Alkohol bedingten die entschieden günstigern Resultate Robiquet's, vor denen Beaupoil's, der ziemlich ähnlich operirt hatte. Robiquet's Resultate führten also zu der höchst wichtigen und interessanten Folgerung, dass das Wirkende in den Canthariden eine eigenthümliche, isolirbare krystallinische Substanz sei; dass dieselbe unlöslich in reinem Wasser, ziemlich leicht löslich dagegen darin bei der Gegenwart der gelben extractartigen Masse, löslich in heissem Alkohol und Oelen und endlich, dass die grüne Fettmasse, sowie die gelbe extractartige Materie nichts mit der blasenziehenden Wirkung der Käfer zu schaffen habe. Die grüne Fettmasse, die bei der Gewinnung des Cantharidins, ein Name der zuerst von Thomson für das blasenziehende Princip Ro-

biquet's eingeführt wurde, so hinderlich, die Isolirung erschwerend, auftritt, fand sich in so grosser Menge vor, dass man wohl vermuthen kann, dieselbe habe eine gewiss nicht unwichtige physiologische Bedeutung in den Lebensfunctionen dieser so eigenthümlich sich verhaltenden Insecten. Ich habe dieselbe zum speciellen Gegenstand meiner Untersuchung gemacht, und werde am Schluss dieser Abhandlung darauf zurückkommen.

Im zweiten Theil seiner Untersuchung sucht Robiquet die freie Säure, sowie die sonst interessanten Bestandtheile der Canthariden nachzuweisen.

Gröblich zerstossene Canthariden wurden mit destillirtem Wasser in der Kälte vierundzwanzig Stunden digerirt, filtrirt und hierauf erhitzt. Die rothbraune Flüssigkeit reagirte sauer und schied eine geronnene albuminöse Masse ab. Das Filtrat gab mit Kalkwasser einen flockigen Niederschlag, einen ähnlichen mit zweifach kleesaurem Kali; essigsaures Blei bewirkte einen bedeutenden Niederschlag. Wurde die saure Reaction mit Ammoniak abgestumpft, so fiel augenblicklich ein körniger crystallinischer Niederschlag nieder. Derselbe entwickelt mit Kali Ammoniak, löste sich in Essigsäure und bestand bei näherer Untersuchung aus phosphorsaurer Ammoniakmagnesia. Die phosphorsaure Magnesia fand er in so grosser Menge, dass er sich zur Vermuthung berechtigt glaubte, sie als einen wesentlichen Bestandtheil und theilweises Substitut des phosphorsauren Kalks im Skelet dieser Käfer betrachten zu können. Die freie Säure, welche die Löslichkeit des Phosphats bedingte, bestimmte er nach vielen vergeblichen Versuchen zur Isolirung als Essigsäure. Seinen Ausspruch begründete er dadurch, dass der Aetherauszug der alten Canthariden neben einem ölartigen Rückstand beim freiwilligen Verdunsten ein wässeriges Liquidum hinterlasse, welches sauer reagire und mit Erd- und Me-

tallsalzen keinen Niederschlag gebe. Da die Vermuthung nahe lag, dass die Canthariden ihren Essigsäuregehalt von der Tödtung mit Essigdämpfen erhalten haben könnten, so wiederholte er die Untersuchung mit frischen Canthariden. Dieselben wurden im Wasserbade der Destillation unterworfen. Das Destillat war milchig gefärbt, hatte den specifischen Geruch der Käfer, und reagirte sauer. Es verhielt sich indifferent gegen Erd- und Metallsalzlösungen. Dies bestimmte ihn die saure Reaction des Destillats der Essigsäure zuzuschreiben; directe Beweise führte er keine. Bei der Auskochung frischer Canthariden bemerkte er, dass das filtrirte Decoct auffallend grössere Mengen eines anscheinend erdigen Bodensatzes ausschied, als er bei der Behandlung alter Käfer beobachtet hatte. Er sonderte ihn deshalb, wusch ihn mit kaltem Wasser aus und fand sein Verhalten folgendermassen: Er stellte ein körniges, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver dar, röthete Lackmus, verbreitete auf Kohlen gestreut den Geruch nach verkohlenden thierischen Substanzen; löste sich zum Theil in siedendem Wasser und schied sich beim Erkalten wieder flockig aus. Die von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gefällt. Kalkwasser bewirkte ebenfalls darin einen Niederschlag; ätzende Kalilauge nahm den Bodensatz wieder grösstentheils auf. Diese alkalische Lösung wurde von Säuren gefällt, wurde viel Säure hinzugesetzt, so schied sich der Niederschlag langsam und krystallinisch ab. Diese so erhaltenen Krystalle lösten sich in Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas und die Solution vorsichtig zur Trockene eingedampft, hinterliess einen rosenrothen Rückstand, wodurch sich die Harnsäure characterisirt. Bei näherer Untersuchung bestand der Bodensatz aus Harnsäure, etwas phosphorsaurer Talkerde mit Spuren thierischer Materie.

Diese Resultate erhielt er stets mit frischen, nie mit alten Canthariden.

Die mit Wasser und Alkohol erschöpften Käfer lieferten mit Aether extrahirt noch eine unbedeutende Menge eines gelben wachsartigen Fettes, welches die gelbe Farbe der Aetherlösung mit bedingte.

Robiquet's Analyse gab demnach:

Cantharidin.
Grüne, in Alkohol lösliche, Fettmasse.
Spuren eines gelben, in Alkohol unlöslichen, Fettes.
Gelbe, klebrige, in Alkohol und Wasser lösliche, Materie.
Schwarze, extractartige, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Materie.
Harnsäure.
Freie Essigsäure.
Phosphorsaure Kalkerde und Talkerde.

Das Cantharidin hat folgende Eigenschaften: es krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, schmilzt beim vorsichtigen Erhitzen zu einem gelben Oel, verflüchtigt sich bei + 210° (Thierry) mit weissen Dämpfen und condensirt sich beim Erkalten wieder in schönen glänzenden Nadeln; löst sich in ätherischen und fetten Oelen, sowie Aether und siedendem Alkohol; ist unlöslich im reinen Zustand in Wasser und kaltem Alkohol, löst sich dagegen leicht darin bei Gegenwart fremdartiger Substanzen, besonders bei Anwesenheit der thierischen extractartigen Materien der Canthariden. Kochende concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe auf, die Lösung ist gelbbraun und scheidet beim Verdünnen mit Wasser den grössten Theil unverändert in kleinen Nadeln wieder ab. — Concentrirte Salzsäure und Salpetersäure lösen es ohne Farbenveränderung beim Erhitzen auf, und lassen es beim

Erkalten wieder auskrystallisiren. Natron und Kalilauge lösen es ebenfalls und Essigsäure fällt es wieder aus. Ammoniak wirkt nicht darauf. Rasch und stark erhitzt, zerfällt es in einige noch nicht näher untersuchte ölartige Destillations-Producte.

Was es für eine Art von Körper sei, darüber war man anfangs verschiedener Ansicht; während Dr. Dana es für ein Alkaloid erklärte, hielt es Gmelin mit mehr Grund für ein Stearopten.

Nachher hatte man ebenso irrige Meinungen über seine chemische Constitution, wozu besonders eine fehlerhafte Analyse von Plisson und Henry [8]) beitrug. Dieselben gaben an gefunden zu haben:

C = 68,56
H = 8,43
N = 9,89
O = 13,15
100

Regnault [9]) dagegen fand die Zusammensetzung nach folgendem Verhältniss:

	Gefunden			Atome	Berechnet
C	64,24	64,85	64,55	= 5	64,68
H	6,23	6,22	6,19	= 6	6,04
O	32,53	31,26	32,26	= 2	32,28.

Da es jedenfalls höchst auffallend erscheinen musste, dass ein so einfach zusammengesetzter Körper so auffallend wirkte, wurde se im hiesigen Universitäts-Laboratorium (1846) von Neuem der Analyse unterworfen. Seine blasenziehende Wirkung, so ähnlich der des Senföls, liess zunächst einen Schwefelgehalt vermuthen. Die Versuche lieferten jedoch den Beweis, dass es frei von

8) Journal de Pharmacie. 1831. pag. 449.
9) Journal de Chemie et Physik. LXVIII. pag. 159.

Schwefel, sowie von Phosphor und Stickstoff sei; die Analysen Regnault's erhielten demnach hierdurch ihre Bestätigung. Ausserdem fand sich bei dieser Gelegenheit, dass sich Cantharidin schon aus einem einzigen Käfer bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren lasse. Martius, der sich mit der Darstellung des Cantharidins befasste, fand ausser den bereits angeführten Bestandtheilen der Canthariden auffallend grosse Mengen Kochsalz in dem wässerigen Extract.

Ich habe früher erwähnt, dass die Canthariden sich durch einen starken specifischen Geruch auszeichnen. Sämmtliche Bearbeiter nahmen deshalb Veranlassung nach dem riechenden Princip zu suchen, und gingen hierbei von der Ansicht aus, dass dasselbe eine den ätherischen Oelen analoge Substanz sei. Orfila nimmt ein ätherisches Oel direct an und schreibt demselben einen Theil der Wirksamkeit zu. Zur Begründung seiner Ansicht gibt er an, dass er ein milchiges Destillat erhalten habe, welches den characteristischen Geruch der Käfer besitze. Isoliren konnte er nichts. — Dass das riechende Princip giftig sei, beweist er durch die nachtheiligen Folgen, die solche erleiden, welche sich in der Nähe grösserer Mengen Canthariden längere Zeit aufhalten. Berücksichtigt man die negativen Resultate, welche die Isolirungsversuche ergaben, stützt man sich ferner auf die Untersuchungen Brandts und Audouin [10]) und Zier's [11]), welche den Beweis lieferten, dass besondere Organe für die Secretionsproducte an dem Hintertheil des Leibes, besonders neben dem Eierstock des weiblichen Käfers, sich befinden, und fasst man endlich die Analogien ins Auge, die sich bei entwickeltern Thierklassen zeigen (z. B. Cast. Fiber etc.),

10) Annal. de scienc. natural. Tom. IX. pag. 31.

11) Brandes Archiv.

so möchte man geneigt sein, das Riechende auf Rechnung eines fortwährend abdunstenden Zersetzungsproductes der Secrete dieser Thiere zu schreiben. Hierfür spricht auch die Beobachtung, dass in der Begattungszeit, wo die Secretion des Eierstocks besonders stark sein soll, der Geruch am auffallendsten ist.

Das Cantharidin muss man wohl ebenfalls unter die Secretionsproducte rechnen. Seine entschieden feindselige Wirkung auf den lebenden Organismus spricht wohl hierfür. Ob dasselbe in besondern Organe auftritt, ist noch nicht ganz entschieden. Zier will die Beobachtung gemacht haben, dass die weichern Theile des Hintertheiles, besonders der Eierstock, vorzugsweise blasenziehend wirken. Ein Zusammenhang zwischen dem Riechenden und dem Cantharidin scheint nicht unwahrscheinlich, da beide ähnlich wirken, wenn nicht die Wirkung des Riechenden von mit verflüchtigtem Cantharidin herrührt. Die wenigen Repräsentanten dieser Thierklasse, denen man bis jetzt einige Aufmerksamkeit geschenkt hat, haben so auffallende Eigenthümlichkeiten gezeigt, dass es wünschenswerth erscheinen muss, die Chemiker und Physiologen möchten dieselbe mehr in das Bereich ihrer Forschung ziehen. Die eng vorgeschriebene Nahrung, auf die diese Thierklasse angewiesen ist, verspricht eine leichtere Verfolgbarkeit des Zusammenhangs zwischen ihren Nahrungsmitteln und ihren eigenthümlichen Stoffen.

Nachdem Robiquet das Cantharidin in der Lytta vesicatoria Fabr. aufgefunden hatte, bemühte man sich in analog wirkenden Käfern denselben, oder wenigstens einen ähnlichen Stoff aufzufinden. Dana [12]) untersuchte zunächst die in Amerika einheimische Lytta vittata und fand Cantharidin. Später fand man es in Lytta atrata, L.

---

12) American. Journal of scienc. 1820.

marginata, L. cinerea, welche ebenfalls in Nordamerika leben, sowie L. atomaria in Brasilien, L. ruficeps auf Sumatra und Java, und L. Gigas in Guinea, am Senegal und in Ostindien einheimisch. Sobrero und Lavini [13]) fanden es in der der Lytta nahestehenden Gattung Meloe Fabr. Ebenso wurde es später in der schon, wie bereits erwähnt, seit den ältesten Zeiten als blasenziehende Käfer sehr geschätzten Gattung Mylabris Fabr. nachgewiesen.

Die sichere Wirkung bestimmter Mengen von Cantharidin liessen dasselbe bald in Aufnahme kommen. Es würde dies noch mehr der Fall gewesen sein, wenn die Gewinnung nicht so beschwerlich und seine Reindarstellung so verhältnissmässig geringe Ausbeute geliefert hätte. Bis auf die neuste Zeit war man bemüht, durch eine vortheilhafte Darstellungsmethode den unverhältnissmässigen hohen Preis herabzudrücken.

Robiquets Methode war zu beschwerlich; Thierry [14]) gab zuerst Verbesserungen derselben an. Eine zufällige Beobachtung gab ihm Veranlassung hierzu. Seit längeren Jahren damit beschäftigt einen blasenziehenden Taffent zu bereiten, kam er auf die Idee denselben mit einer ätherischen Cantharidentinktur zu bestreichen. Nachdem er dies ausgeführt hatte, fand er denselben nach einigen Stunden mit kleinen Krystallen bedeckt. Dieses bewog ihn zu Untersuchungen, deren Resultate im wesentlichen folgende sind. Er operirte mit drei verschiedenen Lösungsmitteln und zwar mit Alkohol von 34°, ätherhaltigem Alkohol von 40°, und Aether. Alle drei Lösungsmittel gaben ihm dieselbe quantitative Ausbeute und unterschieden sich nur durch grössere oder geringere Leichtigkeit in der Reindarstellung. Die Canthariden

13) Journal de Chem. et Pharmac. VII. 467.

14) Journal de Pharmac. 1835.

wurden mehrere Tage mit einem der Lösungsmittel macerirt, die Solution abfiltrirt, und durch mehrmalige Wiederholung der Procedur dieselben erschöpft. Den Rest der Solution verdrängte er durch Wasser. Die verschiedenen Tinkturen wurden gemischt, durch Destillation vom Ueberschuss der Lösungsmittel befreit und zur Krystallisation des Cantharidins der Ruhe überlassen. Dasselbe krystallisirte alsdann aus concentrirten Lösungen in kleinen Tafeln, aus verdünntern in Nadeln. Bei der Anwendung von Aether war der Auszug gelbgrün, das Cantharidin krystallisirte leicht und mit weniger fettartigen Materien verunreinigt. Der Auszug mit ätherhaltigem Alkohol war mehr gefärbt und dem Cantharidin mehr Oel beigemengt. Der rein weingeistige Auszug war fast schwarz und die Krystalle noch unreiner als bei der vorhergehenden Methode.

Zur Reinigung der Cantharidinkrystalle schlug er zwei Wege ein, und zwar wurden dieselben entweder mehrmals mit Alkohol und Thierkohle umkrystallisirt, oder auf einem Filter gesammelt, ausgepresst und mit kaltem Alkohol so lang gewaschen, bis sie farblos waren. Diese letzte, anscheinend einfachere Methode, fand er am wenigsten empfehlenswerth. Sie erforderte einestheils viel Alkohol, und anderntheils schien die grüne Fettmasse die äusserst schwache Löslichkeit des Cantharidins in kaltem Alkohol zu erhöhen. Einen Verlust konnte er nur dadurch verhindern, dass er die alkoholische Waschflüssigkeit concentrirte und den Rückstand mit Aether behandelte. Zwei Kilogramm gröblich zerstossener Canthariden lieferten ihm acht Gramme Cantharidin.

Bemerkenswerth erscheint mir noch die Beobachtung Thierry's, auf die ich später in meiner Arbeit zurückkommen werde, dass nämlich die grüne Fettmasse im frischen Zustande eine saure Reaction zeigte.

Die Vortheile der Behandlung mit Aether haben diesem Lösungsmittel vor allen Andern den Vorzug verschafft. Eine neuerdings von William Porcter [15]) angeführte Isolirungsmethode des Cantharidins, würde ein nicht unwesentlicher Schritt vorwärts sein, wenn sich die angepriesenen Vorzüge bestätigen. Die Anwendung des Chloroforms als Lösungsmittel für eine Reihe organischer Stoffe, und besonders die Arbeiten Rabourdins über die Ausziehung gewisser Alkaloide mittelst dieses Solvens, veranlassten ihn auch bei der Darstellung des Cantharidins, dasselbe in Anwendung zu bringen. Die Art und Weise der Behandlung ist folgende:

30 Gramme gepulverte Canthariden werden in einem Verdrängungsapparat mit Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmassregeln mit 60 Grammen Chloroform übergossen. Nach vierundzwanzigstündigem Maceriren lässt man die Flüssigkeit ablaufen und verdrängt den Rest des Chloroforms mit Alkohol von 0,835 spec. Gew. — Die so erhaltene Lösung wird der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei alles Cantharidin zurückbleibt, welches nur eine geringe Menge grünes Oel einschliessen soll. Das ganze Gewicht dieses Rückstandes betrug 43 Gran.

Man soll denselben 48 Stunden zum vollständigen Krystallisiren stehen lassen; ihn dann auf eine Lage weisses Fliesspapier bringen, um das Oel einsaugen zu lassen. Die zurückbleibenden Krystalle soll man aus einem Gemisch von Chloroform und wenig Alkohol durch Umkrystallisiren fast rein erhalten.

Als Vorzüge seiner Scheidungsmethode hebt er besonders hervor: dass das Chloroform leichter als Aether das Cantharidin löse, daher nur kleine Mengen nöthig seien; letzteres krystallisire sehr leicht aus diesem Lö-

15) Journal de Chem. et Pharmac. Decbr. 1851.

sungsmittel, und die Verdrängung mit Alkohol gelinge vollkommen. Die Gewinnung soll so vollständig sein, und die Ausführung so einfach und leicht, dass er das Verfahren für geeignet hält zu vergleichenden, quantitativen analytischen Untersuchungen verschiedener Canthariden.

Berücksichtigt man, dass man den grössten Theil des allerdings theurern Lösungsmittels durch Destillation wiedergewinnen kann, und dass auf der andern Seite eine vollkommenere Gewinnung, und zwar auf einfacherm Wege, in Aussicht gestellt ist, so hat diese Methode entschiedene Vorzüge vor den frühern.

Untersuchung der grünen Fettmasse der Canthariden.

Der Fettgehalt der Canthariden beträgt nach den Angaben Beaupoil's fast den zehnten Theil des Gewichts dieser Käfer. So auffallend gross nun auch der Fettgehalt zum Gesammtorganismus derselben stehet, so würde es doch mit bedeutenden Schwierigkeiten und Kosten verknüpft sein, sich hinreichendes Material zu einer Untersuchung zu verschaffen. Durch die Güte des Herrn Trommsdorff in Erfurt, der sich mit der Anfertigung des Cantharidins im Grossen befasst, wurde mir eine hinreichende Quantität zu Theil, um eine Untersuchung der Fettmassen vornehmen zu können. Die Untersuchung selbst wurde im hiesigen Universitäts-Laboratorium vorgenommen.

Die Fettmasse war als Rückstand des ätherischen Auszuges der Käfer erhalten, hatte eine 35° C. überstei-

gende Temperatur nicht erlitten, schien gut aufbewahrt erhalten und war bei einer Reihe aufeinander folgender Operationen gewonnen, so dass sich in Betreff des Alters keine genaue Zahl angeben lässt. Sie war von butterartiger Consistenz, etwas körnig, stark grün gefärbt, und hatte den specifischen Geruch der Canthariden sehr stark. Sie reagirte sauer. Da diese Reaction von beigemengten fremdartigen Stoffen herrühren konnte, so wurde sie mehrmals anhaltend mit destillirtem Wasser bei 60—70° digerirt. Das Waschwasser hatte eine stark gelbe Farbe, schmeckte intensiv bitter von beigemengten extractartigen Bestandtheilen und reagirte sauer. — Mit Baryt neutralisirt färbte sich dasselbe dunkeler und blieb klar. Beim vorsichtigen Abdampfen schied sich ein schmutziger, farbiger Niederschlag ab, der beim Erhitzen einen Geruch nach thierischen Stoffen entwickelte, nebst dem die Augen so stark reizenden Geruch von Spuren beigemengten Cantharidins. Im Rückstand blieb kohlensaurer Baryt. Die überstehende und abfiltrirte Flüssigkeit lieferte bei fortgesetztem Verdunsten eine zähe extractartige Masse, aus der sich Spuren eines krystallisirten Barytsalzes abschieden; — zu wenig jedoch um es untersuchen zu können. — Da die ausgewaschene Fettmasse immer noch, wenn auch sehr schwach, sauer reagirte, so war zu vermuthen, dass das Fett eine partielle Zersetzung bei der Aufbewahrung erlitten habe. Ein Vorgang, der von Andern mehrfach beobachtet ist, so z. B. neuerdings von Heintz bei der Aufbewahrung des Menschenfettes. War diese Voraussetzung richtig, so musste sich im Waschwasser des Fettes Glycerin befinden. Ich erhitzte deshalb die extractartige, rückständige Masse mit saurem schwefelsaurem Kali, um das Auftreten des so characteristischen Acrol's hervorzurufen. Ich erhielt bei dieser Operation neben dem ziemlich starken Geruch nach thierischen Zersetzungsproduc-

ten, eine schwache, wenn auch nicht zu verkennende Reaction von Acrol.

Jedenfalls war die Reaction so schwach, dass ich nicht wohl die bleibende saure Reaction des Fettes, also das Auftreten von freien Fettsäuren, auf eine allmälig erfolgte Zersetzung der gepaarten Fettsäuren schreiben kann. Vielmehr glaube ich mit mehr Wahrscheinlichkeit die Vermuthung aussprechen zu müssen, dass die Fettmasse dieser Käfer aus saurem fettsaurem Lipyloxyd bestehet. Für diese Ansicht sprechen einestheils die beobachtete saure Reaction des Fettes frischer Canthariden von Beaupoil, und anderntheils folgende Thatsachen: die ausgewaschene Fettmasse reagirte, wie bereits erwähnt, sauer; löste sich in drei bis vier Theilen kaltem Aether, in fünf bis sechs Theilen kochendem 85% Alkohol, mit Hinterlassung einer Spur eines gelblichen wachsartigen Fettes, und ebenso vollständig in einer etwas grössern Menge desselben Alkohols in der Kälte. Verseifte sich schon in der Kälte mit Aetzkali, und in der Wärme mit kohlensaurer Natronlösung.

Der Schmelzpunkt des gereinigten Fettes lag bei 34° C, der Erstarrungspunkt bei 32° C. Alle Schmelzpunktsbestimmung im Laufe meiner Arbeit nahm ich nach folgendem Verfahren vor. Anfangs bediente ich mich des von Pohl empfohlenen Verfahrens, konnte jedoch nur nach öfterer Wiederholung desselben ein constantes Resultat erzielen. Dieses Verfahren beruht bekanntlich auf der Schmelzung im Luftbade und hat das Gute für sich, dass man den Schmelzvorgang wohl genau beobachten kann, es erfordert aber einestheils eine sehr vorsichtige Regulirung der Flamme, um die Temperatur in sehr langsamer Progression zu steigern und so den Grad der Schmelzung genau ablesen zu können, und anderntheils eine gleichmässige Strahlung unter die Mitte der untern

Fläche des Glases. Strahlt die Flamme zum Erhitzen nur etwas einseitig, so beobachtet man die Schmelzung des Fettes an einer Seite der Thermometerkugel, während es an der entgegengesetzten Fläche noch erstarrt ist. Alle diese Missstände werden jedoch aufgehoben, wenn man die Luftbadschmelzung Pohls mit dem Wasserbade combinirt; man braucht nur den Pohl'schen Apparat demnach in ein Wasserbad zu bringen. Da hier die zu beobachtende Fettmasse ausserhalb des Wassers sein kann, so kann man sehr genau beobachten; die Temperatur steigert sich so allmälig, dass man mit Bequemlichkeit genau ablesen kann und alle nachtheiligen Einflüsse einer seitlichen Strahlung beseitigt sind.

Der Gang in der Untersuchung zerfällt nach den gestellten Fragen in zwei Abtheilungen, und zwar A. in die Untersuchung auf flüchtige Fettsäuren, und B. in die Untersuchung der mit Wasser sich nicht verflüchtigenden Fettsäuren.

A. Untersuchung auf flüchtige Fettsäuren.

Ich verseifte eine Portion Fett mit verdünnter Natronlauge (1 Theil Natron auf 8 Theile Wasser) in gelinder Wärme, setzte einen Ueberschuss von Alkali hinzu und schied hierdurch die Seife fast vollständig beim Erkalten aus. Ich trennte hierauf die Seife von der Unterlauge. Diese war klar und von bräunlicher Farbe. Der grüne Farbstoff, der von Chlorophyll herzukommen schien, war durch den Ueberschuss von Alkali in eine braune, lösliche Modification übergeführt, die Seife daher nur noch schwach grünlich gefärbt. Sie wurde durch starkes Pressen, mehrmaliges Auflösen in warmem Wasser und Aussalzen mit Chlornatrium vom anhängenden Alkali und Glycerin befreit. Die Unterlauge, die die löslichen Salze der

flüchtigen Säuren enthalten konnte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und der Destillation unterworfen. Es ging ein eigenthümlich riechendes Destillat über. Die Destillation wurde längere Zeit fortgesetzt. Der Geruch des Destillats erinnerte an den eigenthümlichen krautartigen Geruch, den vegetabilische Substanzen im Allgemeinen beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure liefern. Auf dem Destillat schwammen ölartige Tropfen, und dasselbe reagirte schwach sauer.

Ich schüttelte dasselbe mit Aether, um die etwa vorhandenen geringen Mengen freier Säure auszuziehen. Die Aetherlösung wurde mit Barytwasser geschüttelt. Sie trübte sich hierdurch etwas; wurde vorsichtig im Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit heissem Alkohol mehrmals behandelt. Es hatte sich nichts gelöst, und der Rückstand bestand nur aus kohlensaurem Baryt. Das Verhalten des Destillationsproductes findet wohl einfach darin seine Erklärung, dass bei dem Ausscheiden der Seifen durch Alkalien stets eine kleine Menge fettsaurer, besonders elainsaurer Alkalien in der Unterlauge gelöst bleiben. Wird diese mit stärkern Säuren (zerlegt) übersättigt, so werden die geringen Mengen von Fettsäuren frei und diese erleiden bei dem Erhitzen einer mehr oder weniger concentrirten Flüssigkeit, deren Siedepunkt oft hierdurch erhöht ist, eine Zersetzung. So ist es ja von der Elainsäure eine längst bekannte Thatsache, dass dieselbe bei erhöhter Temperatur theilweise in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe zerfällt. Es möchte deshalb wohl hier die Erklärungsweise nicht gezwungen erscheinen, wenn ich die ölartigen Producte des Destillats, so wie die Bildung eines Barytniederschlags auf Kosten der zersetzten Elainsäure schreibe.

Die Seife wurde nun ebenfalls zersetzt und zwar mit Weinsäure. Ich wählte Weinsäure, um keiner Täuschung

bei einer etwaigen sauren Reaction des Destillats ausgesetzt zu sein. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wusch ich mehrmals mit heissem Wasser aus. Die Waschwasser mischte ich mit der überschüssige Weinsäure haltenden Lauge und unterwarf das Gemisch der Destillation. Diese wurde längere Zeit fortgesetzt, musste jedoch später wegen des gefahrvollen Stossens des Retorteninhalts unterbrochen werden. Das Destillat lieferte bei näherer Untersuchung fast eben so negative Resultate als das Destillations-Product der Unterlauge ergeben hatte. Denn die Spur eines in Alkohol löslichen Barytsalzes war so unbedeutend, dass jedenfalls sehr bedeutende Quantitäten von Fett nothwendig wären, um einen sichern Schluss auf die Natur dieses Salzes machen zu können. Es muss daher für jetzt unentschieden bleiben, ob es eine schon bekannte flüchtige Säure ist, oder ob es vielleicht das Riechende des Cantharidenfettes ist. Für letztere Ansicht könnte vielleicht der eigenthümliche Geruch des Destillats nach Canthariden sprechen.

B. Untersuchung der mit Wasser nicht flüchtigen Fettsäuren.

Die Vorprüfungen hatten mir mehrfache Fingerzeige gegeben, auf die ich bei der Nachweisung und Trennung der Säuren zu stützen mich berechtigt glaubte. Die leichte Löslichkeit der Fettmasse in 85% siedendem Alkohol schien die Abwesenheit der Stearinsäure, wenigstens grösserer Mengen, zu beweisen. Die kleine Portion der gelben fettartigen Masse, welche sich nicht in 5—6 Theilen 85% Alkohol löste, war zu wenig um überhaupt eine Untersuchung zu gestatten; ihre chemische Constitution muss deshalb unentschieden bleiben. Das Nichtaustrocknen, sowie der niedere Schmelzpunkt schien für

die Anwesenheit von grössern Mengen Elainsäure zu sprechen. — Ich löste deshalb die Fettsäuren in fünf bis sechs Theilen siedendem Alkohol, nachdem ich dieselben vorher durch Auspressen soviel als möglich von leicht flüssigen Fettsäuren zu befreien mich bemüht hatte. Die Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur so lang der Ruhe überlassen, bis sich die auskrystallisirte Fettsäure nicht mehr zu vermehren schien. Ich sammelte die Krystalle, presste sie aus und erhielt so nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren eine Säure, deren Schmelzpunkt genau bei 60° C lag. Da stets ein Rückstand in Lösung blieb, so hatte ich eine ziemlich geringe Ausbeute erhalten, die, wie der Schmelzpunkt vermuthen liess, aus reiner Margarinsäure bestand. Um ihre chemische Constitution zu beweisen, sammelte ich die farblosen Krystalle der letzten Krystallisation, presste sie aus und trocknete sie im Luftbade bei 80° C so lang, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigte.

0,299 grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,8285 $\dot{C}$ und 0,3325 $\dot{H}$.

	Gefunden	Varrentrapp's Analysen			Berechnet
C =	75,55 —	75,35	75,87	75,66 —	75,602
H =	12,35 —	12,33	12,22	12,69 —	12,560
O =	12,10 —	12,32	11,91	11,65 —	11,838
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Die verschiedenen alkoholischen Lösungen, welche mehr oder weniger Fettsäuren noch enthielten, stellte ich bis zu einer am Schluss aufgeführten Operation zurück, weil es nicht darauf ankam hierin eine oder die andere Säure noch abzuscheiden, sondern weil ich bei dieser Gelegenheit versuchen wollte alle Bestandtheile darin festzustellen.

Ich nahm deshalb eine frische Portion Fettsäure und suchte daraus auf verschiedenen Wegen die Elainsäure abzuscheiden; ich lasse die verschiedenen Methoden

hier folgen, indem ich die Resultate vergleichend behandeln will.

Nach den bereits früher angeführten Verfahren bereitete ich mir eine reine Natronseife, presste dieselbe so viel als möglich aus und schnitt sie in sehr dünne Scheiben, um sie im Sandbade vorsichtig zu trocknen. Das Austrocknen erforderte stets mehrere Tage; es muss sehr vorsichtig und sehr vollständig geschehen. Ist das Seifenpulver nicht vollständig getrocknet, so quillt es mit 4—5 Theilen Aether geschüttelt zu einem Magma auf, von dem sich höchst wenig abfiltriren lässt. Das vollständig getrocknete Seifenpulver wurde mit sechs Theilen Aether in der Kälte mehrere Tage hindurch digerirt, alsdann filtrirt, und diese Operation so lang wiederholt, als sich noch wesentliche Mengen in neuem Aether lösten. Der in Aether unlösliche Theil wurde in der Wärme mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die ausgeschiedene Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 52° C und konnte erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren von einem constant bleibenden Schmelzpunkt bei 60° C erhalten werden.

Die Aetherlösung des elainsauren Natrons war fast röthlich gefärbt und lieferte nach dem Verdunsten des Aethers und dem Wiederauflösen in freiem alkalihaltendem Wasser mit Chlorbarium einen schmutzig gelben, fast pflasterähnlichen Niederschlag, der zum grössten Theil aus schon verändertem elainsaurem Baryt bestand. Eine Barytbestimmung unterliess ich deshalb hierbei, in der sichern Voraussicht nur unsichere Resultate zu erhalten. Die Natronsalze lieferten mir die ungenügendsten Resultate zur Darstellung eines ungefärbten Barytsalzes. Es hat dieses jedenfalls darin seinen Grund, dass bei der gelatinösen Beschaffenheit der Natronsalze eine längere Berührung mit der Luft nothwendig ist, um sie zu trocknen, und zwar bei einer Temperatur, die doppelt nachtheilig,

d. h. oxydirend auf die Elainsäure einwirkt. Zur Darstellung eines geeigneten elainsauren Salzes zur Bestimmung wählte ich nur das Barytsalz, weil dieses nach Gottlieb's [16]) ausführlichen Untersuchungen nur allein zuverlässige und übereinstimmende Resultate liefert.

Hierauf versuchte ich die Scheidung der Elainsäure aus den Kalkseifen. Zu diesem Zwecke löste ich Natronseife in so viel Wasser, dass keine Ausscheidung von saurem margarinsaurem Natron stattfand; erwärmt die Lösung gelinde und fällt mit Chlorcalcium-Lösung. Der erhaltene Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser durch Decantiren gewaschen, gepresst, getrocknet, gepulvert und nun mit Aether in der Kälte digerirt, um den elainsauren Kalk auszuziehen.

Hat man hierbei nicht ebenfalls vollständig das Salz getrocknet, so zeigt sich derselbe Uebelstand, wie bei den Natronsalzen, d. h. das nicht wohl getrocknete Pulver bildet ebenfalls mit 4—5 Theilen Aether ein Magma. Man kann jedoch diesen Uebelstand fast vollständig beseitigen, wie Varrentrapp bereits angibt, dass man der Natronseifenlösung etwas freies Alkali zumischt, wodurch man beim Fällen mit Chlorcalcium etwas Kalkhydrat zwischen die Kalksalze lagert und so denselben beim Trocknen eine körnige Beschaffenheit gibt. Auf diese Weise bereitete Kalksalze wurden mit Aether in der Kälte digerirt und nach mehrtägiger Digestion der Aether abfiltrirt. Die Lösung war gelblich gefärbt; sie wurde durch Destillation vom Aether befreit, der Rückstand in heissem, längere Zeit ausgekochtem, Wasser und verdünnter Salzsäure in gelinder Wärme zersetzt. Die Elainsäure war schwach gelblich gefärbt. Sie wurde in etwas Aether aufgenommen,

---

16) Untersuchungen über die Elainsäure des Gänsefetts. Annalen der Chemie u. Pharmacie. Bd. LVII. I. Heft. p. 33.

um sie von der sauren Lauge zu befreien. Die Aetherlösung wurde mit etwas erwärmter Kalilauge geschüttelt, durch gelindes Erwärmen von Aether befreit, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, und nach dem Erkalten mit Chlorbarium gefällt.

Das erhaltene Barytsalz hatte einen Stich in das Gelbliche, war fein pulverig, hatte jedoch eine sehr grosse Neigung beim stärkern Umrühren in einen käsigen Niederschlag überzugehen. Es wurde gewaschen und mit 83% Alkohol in gelinder Wärme digerirt. Der Rückstand wurde nach mehrmaligem Behandeln mit Alkohol pflasterähnlich, so dass ich den Rest nicht in Lösung bringen konnte. — Die anfangs concentrirteren alkoholischen Lösungen waren klar, sobald sie aber mit den letzten sehr verdünnten Auszügen gemischt wurden, schied sich ein flockiger Niederschlag ab. Einen Theil desselben sammelte ich, untersuchte ihn, und fand ihn aus saurem elainsaurem Baryt bestehend. 0,657 mit Alkohol ausgewaschener Niederschlag, welcher im luftleeren Raum über Schwefelsäure, und hierauf bei 60—70° C im Luftbade getrockwar, lieferte 0,104 $\dot{B}a\ddot{S}$, in 100 also 10,30 $\dot{B}a$.

Wurde die trübe alkoholische Lösung durch Destillation von einem Theil Alkohol befreit, so blieb sie klar, und es schied sich erst beim Erkalten ein weisses in emaileartigen Blättchen krystallisirtes Salz aus. — Dieses wurde gesammelt und wie das vorgenannte Salz getrocknet. 0,403 grm lieferten 0,125 $\dot{B}a\ddot{S}$, was in 100 Theilen 22,46% $\dot{B}a$ entspricht. Es zeigen sich demnach beim Verdünnen der Lösungen elainsaurer Salze dieselben Verhältnisse, wie bei denen der Margarin- und Stearinsäure, d. h. es bilden sich saure Salze.

Wird nun bei diesen Baryt-Bestimmungen die Formel des von Gottlieb berechneten elainsauren Barytsalzes zu Grunde gelegt,

	Atome		berechnet	Gottlieb	gefunden
C	36	2700,00	61,79	61,68	61,34
H	33	412,59	9,44	9,46	9,41
O	3	300,00	6,87	6,67	7,59
Ba	1	956,88	21,90	22,46	21,66
Oelsaurer Baryt		4369,38	100	100	100

so fällt mein Baryt-Gehalt etwas zu hoch aus. Dieses fände jedoch seine Erklärung sehr wohl darin, dass nach Untersuchungen von Heintz durch längeres oder kürzeres Auswaschen der Barytgehalt variiren kann; so fand er ihn variirend von 22,2% bis 22,7°.

Nachdem sich dieses Salz ausgeschieden hatte, concentrirte ich die Lösung weiter; es schied sich kein krystallinisches Salz mehr aus. Die Flüssigkeit trennt sich nach längerm Stehen in eine ölartig, bräunlich gefärbte Schicht und eine alkoholische. Es war demnach nur noch verändertes, nicht krystallisirbares elainsaures Barytsalz da.

Die bisher angeführten Arbeiten hatten mir nur die Anwesenheit der Margarinsäure und Elainsäure bewiesen, damit waren aber keinesweges die Anwesenheit oder Abwesenheit anderer hierher gehörenden Fettsäuren bewiesen. Die bisher eingeschlagenen Wege, alle Bestandtheile eines Fettes, durch Umkrystallisirung und Bestimmung des Schmelzpunktes, oder durch die Anwendung verschiedener Lösungsmittel, oder derselben bei verschiedener Stärke in der Wärme oder Kälte genau zu bestimmen, sind mit vielen Schwierigkeiten und manchen Unsicherheiten verbunden. Ich versäumte deshalb nicht, den von Heintz so sehr empfohlenen Weg einzuschlagen, den derselbe bei der Untersuchung des Menschenfettes etc. befolgt hatte. Die Heintz'sche Scheidungsmethode der Fettsäuren beruhet auf einem Princip, welches von Liebig bereits bei der Trennung der flüchtigen Fettsäuren, sowie von Rochleder bei der Bearbeitung der Pflanzensäuren der Ru-

biaceen, im wesentlichen Anwendung gefunden hat. Die abweichende Verwandtschaftsintensität der verschiedenen Säuren gegen Basen ist es, worauf dieses Princip beruht. Es werden hiernach stärkere Säuren beim Zusammentreffen mit Salzen stets eine proportionale Menge der schwächern Säure verdrängen; die abweichenden physikalischen Eigenschaften der anders gruppirten Körper dienen alsdann als Stützpunkte der Scheidung. Oft werden die Verwandtschaftsäusserungen nur durch die eigenthümlichen physikalischen Verhältnisse der neuen Verbindung bedingt.

Heintz's Trennung ist auf partielle Fällung der Fettsäuren gestützt. — Ich schlug mit Zugrundelegung dieser Ansicht folgenden Weg ein: — Die noch gemischte Fettsäuren enthaltende alkoholische Lösung von der ersten Operation, sowie eine neue Portion Fettsäure löste ich in 5—6 Theilen siedendem Alkohol von 85%, versetzte dieselbe mit einer hinreichenden Menge weingeistiger Lösung von neutralem essigsaurem Blei und löste unter Zusatz von Essigsäure in der Siedehitze den entstandenen Niederschlag wieder auf. — Die klare Lösung liess ich in dem wohl verschlossenen Kolben zwölf Stunden zum Erkalten stehen; filtrirte von dem blendendweissen auskrystallisirten Bleisalz ab und versuchte, ob sich nach längerer Ruhe des Filtrat's noch etwas abschied. Die Flüssigkeit blieb klar. — Die Krystallmasse wurde gesammelt, etwas mit Aether abgewaschen und getrocknet. — Hierauf mit verdünnter Salzsäure und Alkohol in der Wärme zersetzt; nach ruhigem Stehen die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Chlorblei durch Decantiren getrennt und das rückständige Chlorblei noch einigemal mit siedendem Alkohol ausgekocht. Beim Zerlegen des fettsauren Bleisalzes mit Salzsäure und Alkohol hatte sich etwas fettsaurer Aether gebildet, der oben auf der alkoholischen Lösung des Fettes stand. Ich versetzte des-

halb dieselbe mit einer weingeistigen Kalilösung, kochte, um den Aether zu zerlegen, destillirte den überschüssigen Alkohol grösstentheils ab, und zersetzte die gebildete Seife in wässeriger Lösung mit verdünnter Salzsäure. Die ausgeschiedene Fettsäure wusch ich aus, trocknete sie und fand den Schmelzpunkt bei 59° C. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhielt ich den Schmelzpunkt constant genau bei 60° C. — Die Krystalle enthielten demnach fast reines margarinsaures Blei, nur Spuren von elainsaurem Salze konnten anwesend gewesen sein.

Die von den entstandenen Krystallen abfiltrirte freie Essigsäure und etwas überschüssiges essigsaures Blei enthaltende, alkoholische Lösung, gab auf fernern Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag; setzte ich dagegen Ammoniak hinzu und zwar schwach vorstechend, so fiel ein weisser, pulveriger, schwach gelblich gefärbter Niederschlag nieder. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab mit essigsaurem Blei und Ammoniak keinen Niederschlag mehr, war nur getrübt von etwas kohlensaurem Blei und wenig sich später noch ausscheidendem verändertem elainsaurem Bleisalz, wie die spätere Prüfung zeigte.

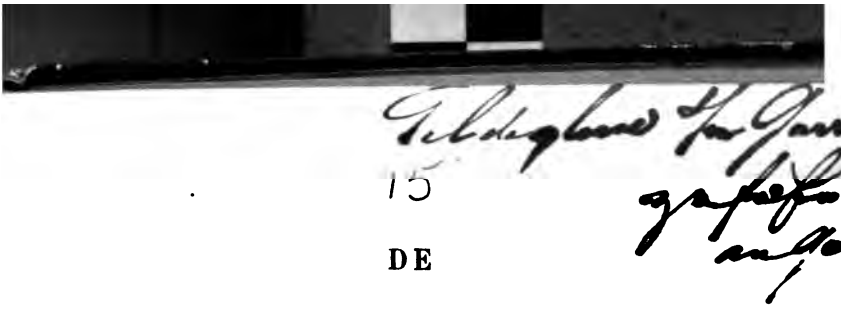
Der durch basisch essigsaures Blei erhaltene Niederschlag, welcher anfangs eine körnige Beschaffenheit hatte, wurde beim heftigen Durchrühren der Flüssigkeit etwas käsig und erweichte zwischen den Fingern. Nachdem er mit verdünntem Alkohol etwas abgewaschen war, wurde er möglichst rasch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, zerrieben und mit Aether in der Kälte digerirt, um das elainsaure Bleisalz zu lösen. Er löste sich vollständig, bis auf eine kleine Menge basisches essigsaures Blei nebst Spuren von kohlensaurem Blei, wahrscheinlich von einem Kohlensäuregehalt des Ammoniaks herrührend. Die Lösung war in einem wohl verwahrten

Stöpselcylinder vorgenommen, in demselben zersetzte ich sie auch, um alle Luft möglichst abzuhalten, mit sehr verdünnter Salzsäure durch Erwärmen. — Es schied sich das Chlorblei rasch ab, und im Aether war die Elainsäure mit schwach gelblicher Farbe gelöst. Ich füllte die Aetherlösung in ein erwärmtes Kölbchen, nachdem durch ausgekochtes Wasser dieses mehrmals ausgewaschen war. Durch gelindes Erwärmen wurde der Aether entfernt und der Rückstand alsdann in Alkohol aufgenommen; diese Lösung wurde mit einem bestimmten Ueberschuss von Ammoniak versetzt und mit Chlorbariumlösung gefällt. Der Niederschlag war blendend weiss, setzte sich ziemlich rasch ab, wurde gesammelt und mit Aether ausgewaschen. Die Behandlung mit Aether hat einestheils den vortheilhaften Einfluss, dass der Aetherdampf den Zutritt der Luft theilweise aufhebt, und anderntheils nach Heintz ein barytreicheres Salz löste, während reiner ölsaurer Baryt zurückbleiben soll.

Das mit Aether ausgewaschene Salz wurde rasch über Schwefelsäure getrocknet. Wird es nicht rasch getrocknet, so wird es klumpig und gelb, erleidet demnach eine Veränderung. Im Luftbade bei 70—80° vollständig getrocknet, lieferten 1,002 ölsaurer Baryt, 0,340 $\dot{Ba}\ddot{S}$, also in 100 Theilen 22,28% Ba; dieser Gehalt wurde durch mehrere Analysen bestätigt. Obgleich dieser Barytgehalt etwas zu hoch gegen die berechnete Formel Gottlieb's ist, so stehet er mit den meisten mir bekannten Analysen im Einklang; es scheint zu den besondern Schwierigkeiten zu gehören ein elainsaures Salz von constantem Barytgehalt zu erhalten.

Dieser zuletzt eingeschlagene Weg ist, wie die erhaltenen Resultate beweisen, sehr empfehlenswerth; er liefert auf eine einfache Weise genaue Resultate und den

.. Cantharidin aus saurem mar
saurem Lipyloxyd besteht.



15

DE

PORPHYRII STUDIIS HOMERICIS

CAPITUM TRIAS.

COMMENTATIO

QUAM

AD SUMMOS IN PHILOSOPHIA HONORES

RITE IMPETRANDOS

SCRIPSIT

BASILIUS LANNAVIUS GILDERSLEEVE
AMERICANUS.

GOTTINGAE

FORMIS E. A. HUTHII.

MDCCCLIII.

— *τὰς μὲν μείζους πραγματείας ὑπερτιθέμενος εἰς καιρὸν τῆς σκέψεως τὸν προσήκοντα, ταυτὶ δὲ οἷον προγύμνασμα τῶν εἰς αὐτὸν ἀγώνων.* — Porph. Quaestt. Homm. Praef. —

PATRI· CARISSIMO·

M· A· G· D· D·

F· PIENTISSIMVS·

CAPUT PRIMUM.

De Porphyrii Quaestionibus Homericis.

Haec prima ingressio mea e Quaestionibus Homericis [1]) ducta est, quem libellum quum plurimi leviter perstrinxerint [2]), Valckenaerius [3]) solus [4]) quod sciam curatius pertractavit. At vero

---

[1]) Primum in lucem prodierunt una cum libro de Antro Nympharum Romae 1518. cf. Van Goens Praef. ad P. de A. p. XVI. Cuius rarissimae editionis in Bibliotheca Gottingensi (cf. Noehden. l. infr. l.) servatae sero mihi copia facta est. Recentissima editio Barnesiana est Iliadi praemissa Cantab. 1711. Ex hac editione quippe quae facillima sit aditu, Quaestiones citavi, quanquam veterem atque usitatum ordinem perperam editor deseruit. Praeter eam in manibus erat ed. Argentoratensis A. 1539 evulgata, de qua vid. Van Goens l. c. p. XVIII. — Nominatim citatur libellus a scholiasta in Il. *Γ*, 175. cf. Q. H. XIII. et quae infra disputavimus p. 16 not.

[2]) Holstenius de vit. et script. Porphyr. (ap. Fabric. Bibl. Graec. Tom. IV. ed. vet.) c. VII. Valesius de critica l. 18. Heynius in Il. Tom. III. p. LXIII. Lehrs. de Aristarch. stud. Hom. p. 228. R. Schmidt, de Plut. Hom. Vita Porph. [illegible] quem Valckenaerii errores non [illegible]

[illegible] scholiis in Homerum [illegible]8.) opuscull. Tom. [illegible]

[illegible]ätione sua de Por- [illegible] quantula diligentia

ne ille quidem, cuius in sententia maximam ceteroquin sentio residere auctoritatem, suum in hac re acumen probavit. Sed tamen tantum nomen vehementer me movebat, nisi mecum reputassem, plurima monumenta illius temporibus denegata hodie in hac quaestione adhiberi posse [1]). Talibus igitur auxiliis confisus non reformidavi Valckenaerii subtilitati respondere.

Tria opuscula Porphyriana, libellum de Antro Nympharum [2]), Fragmenta de Styge [3]), Quaestiones Homericas, „ex eodem in Homerum commentario [4]) quocunque [5]) fuerit insignis nomine

---

fuerit vel ex eo colligi potest quod „operoso quodam molimine" semel scholiorum Porphyrianorum introitus perlegisse se gloriatur. p. 9. Rarissimum mihi libellum Carolus Hoeckius V. C., cuius erga me merita verbis exsequi non queo, benignissime commodavit.

[1]) Nec sciebat vir doctissimus nec scire poterat Quaestt. Homm. in libris MSS. continuas extare. cf. Valckenaer. l. c. p. 145. Cobet. ap. Mehler. Praef. ad Heracl. Allegg. Homm. p. V.

[2]) Ed. Van Goens Traj. ad Rhen. 1765. Nuper Parissot Parisiis 1845.

[3]) Ap. Stob. Eclogg. I. 3, 56. 41, 50—54. 15, 3. II. 1. 19. Floril. 100, 21. 105, 57.

[4]) Commentarii quidem Porphyrii a Macrob. Somn. Scip. 1. 3 excitantur. Sed quae ex illis deprompsit ad opus deperditum *περὶ τῆς Ὁμήρου φιλοσοφίας* referenda sunt. cf. Schmidt, l. c. p. 19.

[5]) „Inscriptum fuisse videtur illud opus *ζητημάτων* sive Suidam auctorem sequamur *συμμίκτων ζητημάτων*" Noehden. p. 11. Praeceps in eum errorem abiit quem vix Valckenaerius (l. c. p. 146) vitavit sed vitavit tamen. Hoc enim opus totum in philosophicis versatum fuisse ex testimoniis, quae iam Holstenius adhibuit, elucet. cf. tu Procli verba in Plat. de Rep. Lib. IV. *οἶδα καὶ ἔγωγε τὸν Πορφύριον ἐν τοῖς συμμίκτοις ἱστοροῦντα προβλήμασι Μηδίου πρὸς Λογγῖνον συνουσίαν τινὰ περὶ τῶν μορίων τῆς ψυχῆς* et in Euclid. Lib. II. *περὶ μὲν οὖν τῆς γεωμετρικῆς ὕλης ἔχομεν λέγειν οὐκ ἀγνοοῦντες ὅσα καὶ ὁ φιλόσοφος Πορφύριος ἐν τοῖς συμμίκτοις γέγραφε.* Quorum locorum posterior nobis suppeditat, de quo quaestionem proponamus. Suidas enim Porphyrii *περὶ ὕλης ς'* laudavit. In promptu suspicari *ς'* numerum ex ultima vocabuli *ὕλης* littera enatum esse, opus ipsum partem Miscellarum illarum Quaestionum effecisse. Sic vita Pythagorae *φιλοσόφου*

repetita esse" Valckenaerius existimavit [1]). Has autem istinc „a quopiam descriptas, qui de more Porphyrii [2]) libellum suis verbis Anatolio [3]) inscripserit." Haec summa: argumenta mox singillatim enumeranda sunt.

Primum igitur perpetuum quem dicunt commentarium in Homerum a Porphyrio nunquam omnino ullum fuisse scriptum in aperto est nec longum flagitat argumentum. Id consuetudo veterum satis evincit [4]), sin minus, alia multa indicia, quorum unum instar omnium producam. Si enim Porphyrius eiusmodi commentarium conscripsisset, aut nunquam aut rarissime certe scholia Porphyriana locis minus idoneis invenires adscripta: cuius errorum generis adeo multa mihi occurrebant exempla, ut omnia enumerare et in ordinem adducere supervacaneum videretur [5]).

ἱστορίας Lib. IV. pars fuit. — cf. Holsten. l. c. c. VIII. — Eodem quo Noehdenius errore et Lehrsius implicatus videtur, de Aristarch. St. Hom. p. 228.

1) l. c. p. 146. Ad hoc inventum viam munivit Valesius de crit. l. c. Adstipulatur Harles. in Fabr. Bibl. Graec. T. V. p. 475 eodem addens libros deperditos *περὶ τῆς Ὁμήρου φιλοσοφίας* et *περὶ τῆς ἐξ Ὁμήρου ὠφελείας τῶν βασιλέων.*

2) Chrysaorio discipulo suo Porphyrius inscripsit librum *περὶ τῶν πέντε φωνῶν* et opus deperditum *περὶ τοῦ ἐφ' ἡμῖν*, Firmo Castricio condiscipulo suo libros IV. *περὶ ἀποχῆς ἐμψύχων.* Citatur opus deperditum *ἐξήγησις τῶν κατηγοριῶν* ad Gedalium.

3) Eunap. vit. Iamblich. *οὗτος Ἀνατολίῳ τῶν κατὰ Πορφύριον τὰ δεύτερα φερομένῳ πολύ γε ἐπέδωκε κτλ.*

4) Wolf. Prolegg. p. CXCV. At parum noverunt (sc. *οἱ Λυτικοί*) id commentariorum genus, quos perpetuos vocamus.

5) Q. H. XI. de Il. *Γ* v. 386 coll. schol. in Il. *Z* v. 201. Q. H. XIII. de Il. *Γ* v. 175. coll. Schol. in Il. *E* v. 153. Q. H. XV. de Il. *B* v. 1. coll. Schol. in Il. *Δ* v. 457. Q. H. XVI. de Il. *Λ* v. 148. coll. Schol. in Il. *Λ* v. 105. Schol. in Od. *Λ* v. 98. coll. Schol. in Od. *Θ* v. 288. Schol. in Il. *B* v. 100. coll. Schol. (Eton. ap. Nöhden. p. 36.) in Il. *Γ* v. 355. Schol. in Il. *I* v. 90. coll. Od. *Ω* v. 207.

Sed forsitan aliquis dixerit hunc, de quo agitur, commentarium non corpus perpetuum et continens effecisse sed potius e mole quadam quaestionum male inter se cohaerentium constitisse unde opuscula illa repetita fuerint [1]). Quem contra haec valent argumenta. Et opuscula illa et scholia Porphyriana, quae ad istum commentarium Valckenaerius retulit, sub certa genera cadunt, quae suam quodque rationem ac formam habent, neque usquam apud Porphyrium allegoricum genus cum ethico aut ethicum cum grammatico commixtum reperies, id quod necessario accidisset, si omnia, quaecunque in mentem venirent, temere conglutinasset. Ceterum scholia Porphyriana non omnia ex Homericis sed partim ex aliis Porphyrii operibus fluxerunt, quod quum ad id loci venero ostendam. Praeterea Quaestiones Homericas non eodem tempore conscriptas esse, quo cetera Porphyrii de Homero opuscula ex ipsa Praefatione apparet [2]), ubi eas scriptor praelusiones maiorum certaminum nuncupat, sic indicans has esse grammaticorum suorum studiorum primitias. Nec infructuosam putamus fore comparationem eiusdem Praefationis et eorum verborum, quae exstant in fine libelli de

---

1) Tale quid significare videtur Noehden. p. 10.

2) *Πολλάκις μὲν ἐν ταῖς πρὸς ἀλλήλους συνουσίαις Ὁμηρικῶν Ζητημάτων γιγνομένων, Ἀνατόλιε, καμοῦ δεικνύναι πειρωμένου ὡς αὐτὸς μὲν ἑαυτὸν τὰ πολλὰ Ὅμηρος ἐξηγεῖται, ἡμεῖς δὲ ἐκ τῆς παιδικῆς κατηχήσεως περινοοῦμεν* (*παρανοοῦμεν* Valck.) *μᾶλλον ἐν τοῖς πλείστοις ἢ νοοῦμεν, ἃ λέγει, ἠξίωσας ἀναγράψαι με τὰ λεχθέντα μηδὲ διαπεσόντα ἐᾶσαι ὑπὸ τῆς λήθης ἀφανισθῆναι. Μὴ ὢν δὲ οἷός τε πρὸς τὰς σὰς δεήσεις ἀντιβλέπειν, διὰ δὲ καὶ τοὺς ἄλλους Ὁμήρου ἐραστὰς πειράσομαι τά τε ῥηθέντα ποτὲ ἀνενεγκεῖν, τά τε πάλιν ὑποπεσόντα προσθεῖναι, τὰς μὲν μείζους εἰς Ὅμηρον πραγματείας ὑπερτιθέμενος εἰς καιρὸν τῆς σκέψεως τὸν προσήκοντα, ταυτὶ δὲ οἷον προγύμνασμα τῶν εἰς αὐτὸν ἀγώνων ἐν οἷς ἀγνοεῖται μὲν πολλὰ τῶν κατὰ τὴν φράσιν, λανθάνει δὲ * τοὺς πολλοὺς τῇ δοκούσῃ ἐπιτρέχειν τῶν ποιημάτων ὁλοσχερεῖ σαφηνείᾳ προσέχοντας κτέ* — * ὁ νοῦς intercidisse puto. — cf. Q. H. 1. *ἐζητοῦμεν οὖν τὸν νοῦν τε τούτων καὶ τὰς λέξεις.*

Antro [1]). Illa iuvenem declarant, magna sperantem, nihildum magni assecutum. In his virum agnoscas provectioris aetatis ad opus certum et definitum accedentem [2]). At haec omnis ratio iacet, si vera sunt, quae de Praefatione Quaestionum Homericarum Valckenaerius excogitavit. Negat enim eam Porphyrianam esse [3]) eo praesertim nisus, quod Quaestiones magna ex parte in Scholiis Leidensibus leguntur. — Sed ipsum de hac re argutantem audire licet. „Nam, ut statuas cum Holstenio [4])", ait, Porphyrium observata pauciora primum evulgasse veluti maioris operis in Homerum praeludia *οἷον προγύμνασμα τῶν εἰς αὐτὸν ἀγώνων*, uti legitur in Praefatione, tamen videbitur admirabile deinceps in maiori sua *πραγματείᾳ* voluisse Porphyrium eadem ne verbo quidem mutato reponere." Verum enim vero quempiam miratio subire potest, quod vir acutissimus non viderit fieri potuisse ut alia aliis ex operibus scholia scholiastae derivaverint. Neque Porphyrius ut in exitu libri de Antro ita in Praefatione Quaestionum Homericarum *πραγματείαν* quandam commemoravit sed *πραγματείας*. Hoc enim opusculo absoluto alias maiores exercitationes suscipere voluit, quae quidem et prorsus ab illis diversae et multo maioris momenti, ut et

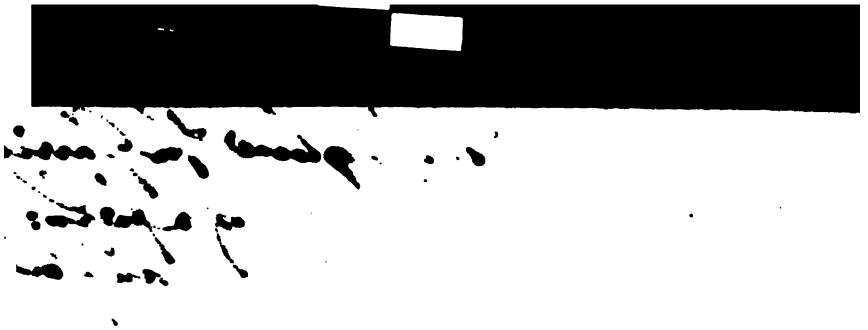
---

1) *Ἀλλὰ περὶ μὲν τούτου εἰς ὅλην πραγματείαν ὑπερκείσθω τὸ σύγγραμμα· περὶ δὲ τοῦ ὑποκειμένου ἄντρου πέρας ἔχει τὰ τῆς ἑρμηνείας ἐνταῦθα.* Hoc integrum opus ex probabili coniectura V. Goensii ad loc. p. 122. idem fuit ac Suidanum illud *περὶ τῆς Ὁμήρου φιλοσοφίας.* — Coniunctum fuit cum nobili illo opere *περὶ τῆς ἐκ λογίων φιλοσοφίας* si fides Psello tribuenda sit opuscc. ed. Boissonad. p. 56.

2) Breviter totum argumentum his verbis concludit Schmidtius: Tam diversa quum rerum tum aetatum vix duxeris Valckenaerianum. p. 15. —

3) Valckenaerium sequuntur Noebdenius Heyniusque — mecum facere videtur Schmidt. p. 16 not. — Quam Praef. Heynius in Il. T. III. p. LXIV. ipsius Porphyrii esse voluit nempe Schol. *B.* in Il. *K.* v. 252 ea procul dubio maioris Quaestt. collectionis est.

4) l. c. c. VII.



— *τὰς μὲν μείζους πραγματείας ὑπερτιθέμενος εἰς καιρὸν τῆς σκέψεως τὸν προσήκοντα, ταυτὶ δὲ οἷον προγύμνασμα τῶν εἰς αὐτὸν ἀγώνων.* — Porph. Quaestt. Homm. Praef. —

PATRI· CARISSIMO·

M· A· G· D· D·

F· PIENTISSIMVS·

Q. H. III. s. Schol. B. in Il. Z. v. 359. (cf. Valcken. l. c. p. 100.) c. P. nomine.

Q. H. IV. s. Schol. B. in Il. Ψ. v. 422 cum P. nomine.

Q. H. V. s. Schol. B. in Il. I. v. 4 cum P. nomine.

Q. H. VI. s. Schol. B. in Il. Λ. v. 269 cum P. nomine.

Q. H. VII. Pars prior Schol. B. in Il. Σ. v. 509 pars altera Schol. B. in Il. Σ. v. 514 continetur c. Porph. nomine.

* Q. H. VIII. s. Schol. B. in Il. Φ. v. 126 cum P. nom.

* Q. H. IX. s. Schol. B. in Il. N. v. 340 c. P. nomine.

* Q. H. X. s. Schol. B. Il. Φ. v. 363 sine P. nomine.

* Q. H. XI. s. Schol. B. in Il. Z. v. 201 c. P. n.

* Q. H. XII. ibidem exstat. Maxima pars eiusdem Quaestionis in Schol. B. ad Il. H. v. 433 legitur sine P. nom.

* Q. H. XIII. s. Schol. B. in Il. E. v. 153 sine P. nomine. cf. Schol. BL. in Il. Γ. v. 175.

Q. H. XV. s. Schol. BL. in Il. Δ. v. 457 c. P. nom.

Q. H. XVI. Huius Q. non reperi nisi fragmenta. Schol. BL. in Il. A. v. 105. Schol. B. in Il. Δ. v. 5. Schol. B. in Il. A. v. 105 sine P. nom. — cf. Schol. L. in Il. A. v. 73.

Q. H. XVII. s. Schol. B. in Il. Z. v. 252 c. P. n.

Q. H. XIX. s. Schol. B. in Il. T. v. 183 s. P. n.

* Q. H. XX. cf. Schol. A. in Il. Σ. v. 376.

Q. H. XXII. s. Schol. B. in Il. T. v. 72 sine P. n.

Q. H. XXIII. s. Schol. B. Il. T. v. 79 s. P. nom.

Q. H. XXIV. Prior pars in Schol. B. ad Il. B. v. 89 inest. posterior in Schol. BL ibidem s. P. n.

Q. H. XXV. s. Schol. B. in Il. Θ. v. 233 c. P. nom.

Q. H. XXVI. s. Schol. BL. in Il. Λ. v. 155 c. P. n.

Q. H. XXX. s. Schol. A. in Il. Σ. v. 309 s. P. n.

Quaestiones Homericas sub finem decurtatas esse neminem effugit. Id enim et titulus libelli [1]) et praeruptus exitus planissime

---

[1]) Cod. Vat. 305 ap. Cobet. l. c. *Πορφυρίου φιλοσόφου Ὁμηρικῶν*

declarant. In eiusdem rei documentis Valckenaerius [1]) duo quaedam scholia ponit, quippe quae a Porphyrii Quaestionibus originem deducant nec in his nostris reperiantur. De quibus per aliam opportunitatem disputabo. Illam autem lacunam intactam relinquere quam incertis coniecturis supplere praestat [2]).

ζητημάτων βιβλίον ά. (Ed. Argent. *πρῶτον*). De suo Barnesius *Π. τοῦ μεγάλου φ. Ὁ. ζ. π.* — Sic titulum Plutarcheae Homeri vitae Galei coniecturam secutus refinxit: *Πλουτάρχου ἢ μᾶλλον Διονυσίου τοῦ Ἁλικαρνασσέως περὶ τῆς Ὁμήρου ποιήσεως.*

[1]) l. c. p. 146.

[2]) cff. tamen Scholl. ABL in Il. *A* v. 317. BL in Il. *Λ* v. 486. Leid. in Il. *Δ* v. 1. BLV in Il. *Δ* v. 434 (coll. Q. H. XXX). B in Il. *E* v. 137. A in Il. *Θ* v. 2. ABD in Il. *Θ* v. 87. B in Il. K v. 68. B in Il. *M* v. 127. A in Il. *N* v. 358 (*σκέψαι*). B in Il. *X* v. 3. Leid. in Il. *X* v. 431. M in Il. *Ω* v. 22. —

CAPUT ALTERUM.

De Porphyrii operum fragmentis e scholiis in Homerum eruendis.

§. 1.

Porphyrianorum operum [1]) fragmenta in Scholiis Homericis delitescere nemo est harum rerum peritior, quin agnoscat [2]). Quum autem dispersorum membrorum collectionem ac dispositionem nemodum susceperit, haud absona facturus esse videor, si pauca quaedam Porphyrianae illius ubertatis specimina foras dedero.

§. 2.

De nominibus a Poeta omissis.

Περὶ τῶν τῷ ποιητῇ παραλελειμμένων ὀνομάτων Schol.

Quam longe lateque hic locus de omissis a poeta nominibus pateat facile est intellectu. Omnia enim complectitur et nominata et non nominata [3]) — gentes originesque heroum diversas — varias poetarum fabulas — denique mythologicum in Homerum commentarium. Porphyrii autem exercitationes, quae in

---

[1]) Titulos servarunt Suidas, Eudocia, Stobaeus, Scholiastae.

[2]) cff. Heynius in Il. T. III. p. LXIV. Bernhardy. Hist. Litt. Gr. II. p. 116. Schmidt l. c. p. 15.

[3]) cf. Servii „non nominata" ap. Lehrs. l. c. p. 226 not. —

his rebus versantur, diversos titulos habent. Modo catalogus, modo Quaestiones nuncupantur, modo eum exhibent titulum, quem supra descripsi de hisce scholiis desumptum:

Schol. in Il. Γ v. 250. Λαομεδοντιάδη: *μήτηρ Πριάμου ὥς φησι Πορφύριος ἐν τῷ περὶ τῶν παραλελειμμένων τῷ ποιητῇ ὀνομάτων, κατὰ μὲν Ἀλκμᾶνα τὸν μελοποιὸν Ζευξίππη κατὰ δὲ Ἑλλάνικον Στρυμώ* (Τρυμώ D) AD *Στάμις δὲ ἐν τῷ περὶ Λέσβου φησὶ Θόασαν τὴν Τεύκρου* D.

Schol. in Il. Γ v. 314. *Πριάμοιο πάις*: *Πορφύριος ἐν τοῖς παραλελειμμένοις φησὶν ὅτι τὸν Ἕκτορα Ἀπόλλωνος υἱὸν παραδίδωσιν* Ἴβυκος [1]), Ἀλέξανδρος [2]), *Εὐφορίων* [3]), *Ἀρχόφρων* [4]). AD.

De catalogo autem:

Schol. V. in Il. O v. 333. *ἐξ Ἀλκιμάχης τῆς Φυλάκου ἦν ὁ Αἴας ὥς φησι Πορφύριος ἐν τῷ καταλόγῳ· ἀλλ' οὐ συμφωνεῖ τῷ ποιητῇ. Ἐριώπιδος γάρ φησι τὸν Αἴαντα.* Non concinit Porphyrius cum Poeta, nec enim eadem tradere vult, sed diversa et omissa. —

Schol. BL in Il. A v. 266. *Λαπίθαι· ἑξήκοντα δὲ τοὺς ἐπισημοτάτους αὐτῶν καταλέγει Πορφύριος.* —

Ea quoque Porphyrianorum similia quae exstant ap. Schol. A in Il. I v. 484. *Δολόπεσσιν ἀνάσσων: Δολόπων μέρος τῆς Φθιώτιδος χώρας· διὸ καὶ παραλέλοιπεν αὐτοὺς ἐν τῷ καταλόγῳ.* Haec ipsa verba *παραλέλοιπεν ἐν τῷ καταλόγῳ* utrumque opus arctissimo vinculo constrictum vel potius unum et idem fuisse docent. Eodem addenda sunt alia duo scholia:

---

[1]) Ibyc. fr. XIV. Schneidew.

[2]) Alex. Aetol. fr. XVII. Capellm.

[3]) Euphorion. fr. CXXV. Meinek.

[4]) Schol. in Lycoph. v. 266. p. 69 Bachm.

[5]) cf. Schol. BL in Il. *Π* v. 149 *ἐν δὲ τῷ καταλόγῳ περὶ αὐτῶν οὐδὲν λέγει.*

Schol. A in Il. Γ v. 325. *Πορφύριός φησιν ἱστορεῖν τὸν γράψαντα τὰ τραγῳδούμενα* [1]) *ὅτι ὁ Θρέψας τὸν Πάριν νομεὺς Ἀρχιάλας ἐκαλεῖτο.*

Schol. Q. in Od. I v. 197. *Μάρων Εὐάνθους υἱός, ὁ δὲ Εὐάνθης υἱὸς Διονύσου· γυνὴ Μάρωνος Οἰδερὴ* (Οἰδερὴ Buttm.) *ὡς Πορφύριος.*

Ac mirum quam apte cum illis conveniunt ea scholia, in quibus Quaestionum mentio fit:

Schol. AD in Il. B v. 249. *Ἀτρείδης᾽: οὗτοι ἦσαν κατὰ μὲν τὸ σύνηθες Ἀερόπης καὶ Ἀτρέως παῖδες τοῦ Πέλοπος, τῇ δ᾽ ἀληθείᾳ Πλεισθένους, ὡς φασιν ἄλλοι τε πολλοὶ καὶ Πορφύριος ἐν τοῖς ζητήμασιν· ἀλλ᾽ ἐπειδὴ Πλεισθένης νέος τελευτᾷ μηδὲν καταλείψας μνήμης ἄξιον, νέοι ἀνατραφέντες ὑπὸ Ἀτρέως αὐτοῦ παῖδες ἐκλήθησαν.*

Schol. AD in Il. B v. 308. *δράκων: τούτου τὸ ὄνομα ὁ Πορφύριος ἐν τοῖς ζητήμασίν φησι Σθενίος· οὕτω γὰρ ἱστόρηται Διονυσίῳ ἐν τῷ ε τῶν ἀπόρων. —*

Quae scholia nihil aliud quam nomina quaedam a Poeta omissa suppeditant. In his tam variis tamque inter se diversis testimoniis ad certum eventum vix veniri potest. Tamen non eo me depellit absolute illud a scholiasta usurpatum *ζητήματα*, ut titulum, quem iam statui, deseram [2]). Eiusmodi enim quaestiones cum Quaestionum Homericarum libello nullam rationem

---

[1]) sc. *Ἀσκληπιάδην*. cff. Scholl. ABD in Il. *Z* v. 155. AD in Il. *H* v. 468.

[2]) Nescio an huc referendum sit Schol. BL in Il. *Γ* v. 175: *ὁ Πορφύριος ἐν τοῖς Ὁμηρικοῖς ζητήμασιν οὕτω φησίν, ἐρατεινὴν εἶναι παῖδα τὴν Ἑρμιόνην. ὁ δὲ Λίαιθος Ἑλένης καὶ Μενελάου ἱστορεῖ παῖδα Μοράφιον, ἀφ᾽ οὗ τὸ τῶν Μοραφίων γένος ἐν Ἱέρσαις, ὁ δὲ Κναίθων Νικόστρατον οἱ δὲ Λακεδαιμόνιοι δύο παῖδας Ἑλένης τιμῶσι Νικόστρατον καὶ Λιθιόλαν.* (Eadem fere ap. Schol. AD.) — Porphyrius in Q. H. XIII. Hermionam tanquam praeteriens commemoravit — hic totam quaestionem de Helenae prole fusius quam pro illius libelli ratione tractavit.

habere posse perspicuum est. Catalogum autem illum partem integri operis effecisse iam ante significavi.

§. 3.

De simulacris deorum.

περὶ ἀγαλμάτων Stob.

In tanta Porphyrianorum operum multitudine ac varietate ne id quidem opus Scholiastarum effugit diligentiam, quod Porphyrium de deorum simulacris scripsisse Stobaeus testatur [1]). Cui rei duorum locorum prolatio ac comparatio fidem et auctoritatem allaturae sunt.

Fr. 1. De Iovis simulacro.

Sunt apud Eusebium Praep. Ev. III. 9. haec verba de Porphyriano illo libro descripta:

Κάθηται δὲ [sc. ὁ Ζεὺς], τὸ ἑδραῖον τῆς δυνάμεως αἰνιττόμενος, γυμνὰ δὲ ἔχει τὰ ἄνω, ὅτι φανερὸς ἐν τοῖς νοεροῖς καὶ τοῖς οὐρανίοις τοῦ κόσμου μέρεσίν ἐστι· σκέπεται δὲ αὐτῷ τὰ πρόσθια, ὅτι ἀφανὴς τοῖς κάτω κεκρυμμένοις. Ἔχει δὲ τῇ μὲν λαιᾷ τὸ σκῆπτρον, καθ' ὃ μάλιστα τῶν τοῦ σώματος μερῶν τὸ ἡγεμωνικώτατόν τε καὶ νοερώτατον ὑποικουρεῖ σπλάγχνον, ἡ καρδία· βασιλεὺς γὰρ τοῦ κόσμου ὁ δημιουργὸς νοῦς· προτείνει δὲ τῇ δεξιᾷ ἢ ἀετὸν, ὅτι κρα-

Quibuscum conferendum posuimus Schol. B in Il. A v. 175:

τούτου [sc. Διός] τὸ ἄγαλμα ἱστοροῦσι καθήμενον, γυμνὰ ἔχον τὰ ἄνω, τὰ δὲ κάτω ἐσκεπασμένα, κρατοῦν τῇ μὲν εὐωνύμῳ σκῆπτρον, τῇ δὲ δεξιᾷ προτεῖνον ἀετόν· καὶ τὸ μὲν καθῆσθαι τὸ ἑδραῖον τῆς δυνάμεως αἰνίττεται, τὸ δὲ τὰ ἄνω γυμνὰ ἔχειν ὅτι φανερὸς τοῖς νοεροῖς καὶ τοῖς οὐρανίοις τοῦ κόσμου μέρεσι· τὰ δὲ λοιπὰ σκέπεται ὅτι τοῖς χαμαιζήλοις ὁ θεὸς ἄγνωστος· τὸ δὲ τῇ λαιᾷ σκῆπτρον κατέχειν σημαίνει τὸ ἐξουσια-

[1]) Eclogg. 1. 2. 25 (cf. Euseb. P. E. III. 9). 25. 2. Fragmenta Euseb. servavit P. E. III. 7. 9. 11.

τεῖ τῶν ἀεροπόρων θεῶν, ὡς τῶν μεταρσίων ὀρνέων ὁ ἀετὸς, ἢ νίκην ὅτι νενίκηκεν αὐτὸς πάντα — στικόν[1]). τὸ δὲ τῇ ἑτέρᾳ προτείνειν ἀετὸν δηλοῖ ὡς τῶν ἀεροπόρων πνευμάτων κρατεῖ ὡς ὁ ἀετὸς τῶν μεταρσίων ὀρνέων. Quae in scholio sequuntur: καὶ παροιμία „Ζεὺς κατεῖδε χρόνιος εἰς τὰς διφθέρας[2]" ἐπὶ τῶν ποτὲ ἀμειβομένων ὑπὲρ ὧν πράττουσι καλῶν ἢ κακῶν, ὅτι οὐκ ἀπρονόητά φησι τὰ πάντα, ἀλλὰ τὸν Δία εἰς διφθέρας τινὰς ἀπογράφεσθαι καί ποτε ἐπεξιέναι: ea aliunde emanasse putabam, praesertim quum scirem scholiastas minus congruentia, inserta καὶ particula, coniungere solere[3]), nisi mihi in mentem venisset ipsius Porphyrii exempli Orphica huic ipsi fragmento inserentis. De quo utcumque visum fuerit, in promptu certe est coniicere, non hic solum verum etiam alibi Porphyrii opus a scholiastis adhibitum esse. Cui investigationi non mediocres cautiones subesse negari non potest. Id enim illa ipsa, quam institui, comparatio clamat, scholio immutata exhibente in angustumque coacta. Sed tamen in horum scholiorum utroque et initiorum similitudo[4]) et co-

---

1) His verbis scholiasta paullo exquisitius a Porphyrio dicta interpretatur. Cetera paene ad verbum descripta.

2) De nobili illo proverbio vid. Schneidewin. in Zenob. IV. 11. Leutsch. in Gregor. Cypr. C. II. 19.

3) Exemplum quod ad manum est affero Schol. Q. in Od. Θ v. 289. de cuius partibus vid. infr. p. 21. De saepissime usurpata formula καὶ ἄλλως vid. Osann. ad Cornut. p. 9.

4) Haud leve indicium scholiorum et initiorum et exituum similitudo habetur. Sic omnia scholia quotquot ab illa formula διὰ τί incipiunt Porphyrio tribuenda sunt. Sic omnia quae in hunc modum desinunt: ἡ ἱστορία παρ' Ἀνδρωνι Schol. ABD in Il. *A* v. 52 ἡ ἱ. παρ' Ἀπολλοδώρῳ Scholl. ABDL in Il. *A* v. 195. AD in Il. *B* v. 103 ἡ ἱ. παρ' Ἀντικλείδῃ Schol. AD in Il. *H* v. 44 ἡ ἱ. παρὰ Καλλιμάχῳ Schol. AD in Il. *N* v. 66 inque Il. *P* v. 54 ἡ ἱ. παρὰ Φερεκύδῃ Schol. Vulg. in Od. *T* v. 432 ex eodem fonte emanarunt.

dicum ratio [1]) et orationis tenor in certissimis Porphyrii auctoris indiciis referenda sunt.

Fr. 2. De Minervae simulacro.

Schol. BL in Il. B v. 156. — τὸ τῆς Ἀθηνᾶς ἄγαλμα δόρυ κρατεῖ διὰ τὸ σταθηρὸν καὶ ἀνδρεῖον· ὁμοίως καὶ ἀσπίδα παρὰ τὸ πᾶσαν ἐπιβουλὴν διὰ τῆς σοφίας ἀπωθεῖσθαι· ἡ αὐτὴ γάρ ἐστι τῷ νῷ, καὶ περικεφαλαίαν διδόασιν αὐτῇ διὰ τὸ εἶναι τῆς σοφίας τὸ ἀκρότατον ἀθέατον· καὶ ἐλαίαν ὡς καθαρωτάτης οὔσης οὐσίας· φωτὸς γὰρ ὕλη ἡ ἐλαία· [2]) καὶ Γοργόνα διδόασιν ἐπὶ τοῦ στήθους αὐτῇ διὰ τὸ ταχὺ τοῦ νοῦ.

Fr. 3. De Veneris simulacro.

Schol. BL in Il. B v. 820. Ἀφροδίτη: ταύτης τὸ ἄγαλμα πλάττουσι κτένα φέρον, ἐπειδὴ συνέβη ποτὲ ταῖς τῶν Ῥωμαίων γυναιξὶ κνήφην [3]) λοιμῶδη γενέσθαι, καὶ ξυρου-

---

[1]) Scholia omnia in cod. Marc. B. plurimis Porphyrianis interserto leguntur – haec duo in cod. Lipsiensi.

[2]) cf. Porph. de Antro C. XXXIII. διὰ μὲν γὰρ τοῦ θέρους τὰ λεπτὰ τῶν φύλλων ἀνανεύει (ἀνταυγεῖ Ruhnk. †), διὰ δὲ τοῦ χειμῶνος μεταστρέφει τὰ λευκότερα. ὅθεν καὶ ἐν ταῖς λυπαρείαις καὶ ἱκετηρίαις τὰς τῆς ἐλαίας θαλείας προτείνουσιν· εἰς τὸ λευκὸν αὐτοῖς τὸ σκοτεινὸν τῶν κινδύνων μεταβάλλειν ὀττευόμενοι. Add. de simulacr. ap. Euseb. P. E. III. 7. πᾶν τὸ λευκὸν τοῖς οὐρανίοις θεοῖς ἀπίνειμαν. — De olea Minervae sacra vid. quos Osann. ad Cornut. p. 309. enumeravit. Addas Leutsch. ad Apostol. XI. 75.

[3]) Prorsus aliter fabulam de Venere calva narrant Veget. Inst. Rei Mil. IV. 9. Lactant. Div. Inst. I. 20. — Servius in Aen. I. v. 720. — Nec aliena haec a Porphyrii studiorum decursu. Sexennio enim P. Romae commoratus est antequam in Siciliam transiit ubi liber de deorum simulacris una cum aliis id genus opusculis conscriptus est. — Romanarum rerum non imperitum eum fuisse ipse declarat de Saturnalibus disputans deque Januario de Antr. Nymph. c. XXIII. de nominibus Romanorum ab animantibus ductis de Abstin. IV. 16 (p. 351 ed De Rh.).

μένων πασῶν γεγόνασιν αὐταῖς οἱ κτένες ἀχρεῖοι· εὐξαμένας δὲ τῇ Ἀφροδίτῃ ἀνατριχωθῆναι, τιμῆσαί τε αὐτὴν ἀγάλματι κτένα φέρουσαν καὶ γένειον ἔχουσαν, διότι καὶ ἄῤῥενα καὶ θήλεα ἔχει ὄῤγανα· ταύτην γὰρ λέγουσιν ἔφορον πάσης γενέσεως, καὶ ἀπὸ τῆς ὀσφύος καὶ ἄνω λέγουσιν αὐτὴν ἄῤῥενα, τὰ δὲ κάτω θήλειαν. πλάττουσι δὲ αὐτὴν καὶ ἔφιππον, ὅτι Αἰνείας ὁ υἱὸς αὐτῆς πλεύσας μέχρι τῆς δύσεως μετὰ τοῦτο ἵππῳ ἐπέβη καὶ τὴν μητέρα ἐτίμησε τοιούτῳ ἀγάλματι.

§. 4.

De deorum nominibus.

περὶ θείων ὀνομάτων ά. Suid.

Fr. 1. De Iovis nominibus.

Porphyriani operis de deorum nominibus certissima vestigia persecutus sum. Ac primum, ut paullisper a scholiis discedam, apud Stobaeum Eclogg. I, 2, 28. ubi Heerenius fragmentum incerti scriptoris de Iovis nominibus „ex Porphyrii aliquo opere deperdito desumtum esse" existimat. Qualis autem titulus fuerit et ex Suidano catalogo et ex ipsius fragmenti introitu colligi potest. Incipit enim fragmentum ab his verbis: *Φημὶ κατ' ἀμφοτέρων λέγεσθαι τῶν θεῶν τὸ ὄνομα τοῦ τε δημιουργοῦ καὶ τοῦ κόσμου* [τὸ ex coni.] *Διός.* Quodsi mecum constitueris lemma illud *περὶ θείων ὀνομάτων* excidisse vel potius in similia abiisse locus valde corruptus facile sanari poterit — eiectis *τῶν θεῶν* ut e *θείων* enatis et *Διός*, quod a quopiam adscriptum fuisse iam Heerenius pervidit.

Fr. 2. De Eus nominibus.

Schol. B in Il. Θ v. 1. *Πορφυρίου* lemmate insignitum ex hisce initium sumit: *ποσαχῶς μὲν τῷ τῆς ἠοῦς ὀνόματι κέχρηται Ὅμηρος, εἴρηται, καὶ ὅτι οὐχ ἁπλῶς οἶδε τὰ*

στοιχεῖα ὡς οἱ πολλοὶ κτέ. Huc quadrant quae ap. Schol. EQ Pal. in Od. B v. 1. obvia sunt: Ἠὼς διάφορα σημαίνει· τήν τε σωματοειδῆ θεὸν κτέ. [1]). Cuius scholii originem Porphyrianam fuisse e Schol. EQ in eundem Odysseae versum apparet, quod totum Porphyriano illo in Iliadem Scholio continetur [2]). At vero de eo quod „Homerus simplicia elementa non cognoverit" nihil adhuc compertum habemus. Haec ut philosophica et parum ad poetae interpretationem attinentia scholiasta omisit.

Fr. 3. De Veneris nominibus.

Eadem fere ratio in Schol. BL in Il. Ε v. 442 valet. Id enim aliorum scholiorum auxilio usus ad germanum auctorem Porphyrium revocavi. — Schol. Q in Od. Θ v. 288, quod Porphyrii lemmate caret, ex duabus constat partibus, quarum prior e scholio quod iam excitavi sumta est [3]), posterior ex Schol. B Leid. in Il. Ξ v. 216. Huic autem Πορφυρίου lemma praefixum est [4]).

Quae fragmenta quum maioris ambitus sint, quam quae libellus noster comprehendat, hic Porphyrio vindicasse satis habeo.

§. 5.

De fructu quem ex Homero reges capere possint.

Libr. X.

Περὶ τῆς ἐξ Ὁμήρου ὠφελείας τῶν βασιλέων ί. Suid. Eudoc.

Ex hoc opere fluxisse existimo Schol. BL in Il. Α, 340 codicis Leidensis auctoritate [5]) Porphyrio vindicandum:

---

1) Hinc derivata sunt Schol. ADL in Il. Θ, 1 et Schol. Q in Od. Θ, 1.

2) Ab illis scilicet διὰ μὲν τοῦ χρόνου — usque ad ἀποτελοῦν.

3) A Κυθέρεια inde usque ad φρονεόντων.

4) Philosophica scholii ratio in his praesertim exstat atque eminet: καὶ τἆλλα δὲ τῶν ἐπιθέτων ἐπιοῦσιν ἡμῖν πάντοτε ὁρᾶν οὐκ ἀπὸ τῶν ἱερῶν τόπων ὠνομασμένα, ἀπὸ δὲ τῶν ψυχικῶν ἐνεργειῶν.

5) Vid. Valckenaer. Animadv. in Ammon. p. 240.

Οἱ Πυθαγόρειοι κατὰ θεὸν καὶ κατὰ ἀνθρώπειον γένος ὅλον τρίτον ἐτίθεντο σεβάσμιον τὸν βασιλέα ἢ σοφὸν ἄνδρα, Ὁμήρου πρώτου μεταξὺ θεῶν τε καὶ ἀνθρώπων θέντος τὸν βασιλέα, καὶ πάλιν τὸν βασιλέα προτιμῶντα ποιήσαντος αὐτοῦ τὸν σοφὸν ἄνδρα. καὶ περὶ μὲν τοῦ βασιλέως τοιαῦτα λέγει· τὸ δὲ ἀπηνέος προσέθηκε διὰ τὴν ὀργήν· αὐτὸς δὲ ὁ βασιλεὺς οὐ μεταπέμπεται Νέστορα σκοπούμενον περὶ τῶν συμφερόντων, ἀλλ' αὐτὸς ἄπεισιν· „ἤδε δὲ οἱ κατὰ θυμὸν ἀρίστη φαίνετο βουλή, Νεστορ' ἔπι πρῶτον Νηλήιον ἐλθέμεν ἀνδρῶν" (Il. K v. 17), παρ' Ἰνδοῖς τε τοὺς Βραχμᾶνας, οἵπερ εἰσὶ παρ' αὐτοῖς οἱ φιλόσοφοι, λόγος τοὺς βασιλέας ἁπαντῶντας προσκυνεῖν [1]).

§. 6.

De scholiis quibusdam Porphyrio tribuendis.

Scholia codicis Marciani B paene omnia Porphyriana esse iam Lehrsius perspexit [2]): cuius rei singularia documenta protulisse videor. Quibus et alia Porphyrii scholia adiungi volui, quae lemmatis deperditis tanti nominis auctoritate carent. Nec in his, id quod bis terve in iis quae supra memoravi monumentorum penuria coactus feci, ad indicia refugiam ac vestigia sed argumentis utar sole illustrioribus.

I. Gregorius Corinthius ad Hermogen. de effectu XI. 29 (T. VII. p. 1145 ed. Walz) haec tradidit: ὁ Πορφύριος ἀπορεῖ περὶ τούτου (sc. Od. K v. 191) ἄλογον εἶναι λέγων τοὺς

---

[1]) cf. Porph. de Abstin. IV, 17 extr. (p. 360. De Rh.): Τοσοῦτον τῶν Βραχμάνων σέβας ἔχουσιν οἱ ἄλλοι ὥστε καὶ τὸν βασιλέα ἀφικνεῖσθαι παρ' αὐτοὺς καὶ ἱκετεύειν εὔξασθαί τε καὶ διηθῆναι ὑπὲρ τῶν καταλαμβανόντων τὴν χώραν ἢ συμβουλεῦσαι τὸ πρακτέον Libenter Brachmanum mentionem facit P. cf. Stob. Eclogg. I. 3. 56.

[2]) De Arist. studd. Homm. p. 225.

ἑταίρους ἀθυμίᾳ περιβάλλειν καὶ λύων αὐτός φησιν ὅτι ἔδει ταῦτα εἰπεῖν καὶ ἐς ἀπορίαν ἐμβαλεῖν τοὺς ἑταίρους πρὸς τὸ δέον σκέψασθαι τοὺς τῶν τόπων οἰκήτορας. Quibuscum cf. Schol. Q in l. l. Ἄλογόν ἐστι τὸ τοὺς ἑταίρους ἀθυμίᾳ περιβάλλειν· λύεται δὲ ἐκ τοῦ καιροῦ· πρὸς γὰρ τὸ δεῖν σκέψασθαι τοὺς οἰκήτορας τῶν τόπων ἥρμοττε τὴν ἀπορίαν τῶν χωρίων εἰπεῖν.

II. Schol. A in Il. Λ v. 63: ὁ δὲ Πορφύριος [sc. λέγει] τὸν δι' οἰωνῶν ἢ σημείων ἢ τεράτων μαντευόμενον, ὀνειροπόλον δὲ τὸν ὀνειροκρίτην. cf. modo. Schol. I in Il. Λ v. 462. med. περὶ τριῶν γὰρ ἔφη, περὶ μάντεως, ὃς ἐκ σημείων ἢ τεράτων ἢ οἰωνῶν ἢ ἔκ τινων συμβόλων ἢ ἀποβάντων λέγει καὶ μαντεύεται * * * * ὁ δὲ ὀνειροπόλος ἔμπειρός ἐστιν ἀποκρίνεσθαι ὀνείρατα.

III. Schol. B in Il. Φ v. 165: μέσος ἦν ὁ χρυσός, ὡς Πορφύριος. cf. tu Schol. B in Il. Τ v. 271 τὰς δύο χαλκείας· μέσην νομιστέον τὴν χρυσῆν κτλ.

IV. Schol. D in Il. B v. 184: ἕτερός ἐστιν οὗτος [sc. Εὐρυβάτης] ὡς Πορφύριος· διὸ καὶ τὸ Ἰθακήσιος προσέθηκεν. Quibuscum conf. Schol. BLV in Il. N v. 643 ubi inter alia homonymiarum exempla et hoc scholiasta attulit: κήρυκες Εὐρυβάτα δύο, ὁ μὲν Ὀδυσσέως ὁ δὲ Ἀγαμέμνονος.

CAPUT TERTIUM.

De libris quibusdam Porphyrio falso vindicatis.

§. 1.

Rudolphus Schmidtius, in quo nec iudicii subtilitatem nec elegantiam doctrinae desideres, libellum [1]) ante hos tres annos edidit, quo et Plutarcheum opusculum de Vita et Poesi Homeri [2]) et Heracliti Allegorias Homericas [3]) Porphyrio vindicavit. Quum igitur Porphyrii studia Homerica pertractare suscepissem, nihil antiquius habui, quam ut haec nova Porphyrianae eruditionis monumenta diligenter percenserem. Nec possum, quin candide profitear plurima ab eo et validissima allata esse argumenta. Tamen ut ipse, praemisso Boeckhiano illo dicto [4]), haud ambigue indicavit, non ita Porphyrianam illorum librorum originem

---

1) De Plutarchea quae vulgo fertur Homeri vita Porphyrio vindicanda. Scripsit Rudolphus Schmidt. Ad indicendum examen publicum Gymnasii Regii Gallici Berolinensis. Halis 1850.

2) *Περὶ τοῦ βίου καὶ τῆς ποιήσεως Ὁμήρου* B. ed. Wyttenbach. V. p. 1069. De titulo libelli a Barnesio reficto vid. supr. p. 13 not. Add. Schmidt. p. 12 not. Galei coniecturam librum Dionysio vindicantis idem explosit p. 10 sqq.

3) Editio recentissima eademque plenissima E. Mehleri est LB. a. MDCCCLI.

4) In Philolao p. 4. Es kann nur die Unächtheit, niemals aber die Aechtheit einer Schrift überzeugend erwiesen werden.

evicit ut nihil res haberet dubitationis. Immo vero si quis hanc controversiam cum curiosa quadam et subtili testimoniorum existimatione expenderit, ad longe alium eventum meo quidem arbitratu pervenerit. Quod ne inconsultus affirmare viderer puncta argumentorum, quae mihi se offerebant, strictim enumeravi.

§. 2.

De Heracliti Allegoriis Homericis.

Primum omnem ubertatem disputandi, quam Schmidtius ex Allegoriis Homericis repetiit, praecidere constitui [1]).

---

[1]) Rem ante nos Mehlerus in Diario quod Mnemosyne inscribitur I. 2. 29 seqq. tractavit, quo loco eadem fere, quae in Praef. ad Heracl. ed. p. IX. dicta erant, repetiit. — Sed parum ille diligens. — Omnia enim Schmidtii argumenta quasi uno impetu affligere conatur ubi errantes duces Heynium ad Il. T. VI. p. 564 et Schaeferum in Gregor. Corinth. p. 170 secutus hunc nostrum Heraclitum a Porphyrio laudatum esse affirmat. At Heracliti verba quae in Scholio Porphyriano ad Il. Ξ v. 200 obvia sunt — *ξυνὸν ἀρχὴ καὶ πέρας ἐπὶ κύκλου περιφερείας κατὰ τὸν Ἡράκλειτον* optimo iure Bernaysius (Heraclit. I. p. 27) Ionico *ξυνὸν* inductus Heraclito *τῷ σκοτεινῷ* attribuit. Quod apud Plotin. Enn. V, 6, p. 1224 Cr. *διὸ καὶ ξυνὸν τὸ φρονεῖν* leguntur, quibus verbis Mehlerus in Heraclit. p 101 nititur, nihil ad rem. Etenim et ea Heracliti philosophi esse Stobaeus testatur, Floril. 3, 84. — Haec amicissime de suo more mecum Bernaysius ipse communicavit. — Praeterea adhibendus omnino non fuit Eustathius in Odyss. Δ p. 1504. ed. Rom. — *Ἡράκλειτος οὐχ ὁ σκοτεινὸς ἀλλ' ἕτερός τις ὁ τοῖς ἀπίστοις προθέμενος ἐμφῆναι πίστιν.* Nam Heraclitum illum de Palaephatorum grege prorsus diversum a nostro fuisse pragmatica ut ita dicam epitomae de incredibilibus [ap. Westermann. Script. poet. hist. Graec. p. 313 sqq.] ratio procul dubio declarat. Eodem valet Eustath. in Od. T. p. 1859 *εἰς ὃ καί τις Ἡράκλειτος ἐπονήσατο ἔτι δὲ καὶ Χάραξ.* Hunc locum iam a Galeo laudatum Mehlerus nescio quam ob caussam omisit. — Alius quidam Heraclitus Mehlerum effugisse videtur, *ὁ ἐκ Μιτυλήνης Ἡράκλειτος* ab eodem Eustathio l. c. p. 1503 laudatus, de quo nihil constat.

De Heracliti persona et temporibus quum nil ex eo libro quem unum reliquit colligi possit nec quidquam aliunde constet [1]), non est cur, reiectis auctorum testimoniis, Allegoriae ei abrogentur. Nam si alia eius opera aut multa de ingenio et arte iudicia exstarent suspiciones ex iis et confirmationes exoriri poterant: quae quum desint, in iis manendum, quae auctores tradiderunt. Quorum testimonia si quis infringere voluerit, id primum commonstrandum erit, qui factum sit, ut nomen Heracliti irrepserit [2]): cuiusmodi investigationis ne adumbrationem quidem apud Schmidtium invenies [3]).

Testimonia autem quot et quam certa sint iam intelligas licet. Primus prodeat Tzetzes testis, qui in Exegesi in Iliadem p. 4. ed. Hermann. sic nostri scriptoris mentionem facit: *Ἡράκλειτος δὲ ὁ δεινὸς, φυσικῶς μὲν, ναὶ μὴν καὶ ῥητορικῶς κατὰ τὸ δοκοῦν ἐκείνῳ τὴν ὅλην Ἰλιάδα καὶ Ὀδύσσειαν ἠλληγόρησεν.* Deinde Scholiasta Cod. Marc. 613. ad Od. Δ. v. 348 [4]): *ἠλληγόρηται παρὰ τῷ Ἡρακλήτῳ περὶ τὸν Πρωτέα οὕτως. κτέ.* Accedit ut Scholiasta Bessarioneus in Il. O. v. 21 Allegoriarum Homericarum Capiti XL ad verbum exscripto *Ἡρακλείτου* lemma praefixerit. Quartum produco neque eum adhuc adhibitum Heracliteae Allegoriarum originis vindicem Scholiastam Hamburgensem [5]), qui in Schol. ad Od. E v. 47. LXVIII in Schol. ad Od. I v. 90. LXX Allegoriarum Caput apposito *ἐκ τοῦ Ἡρακλείτου* lemmate descripsit.

---

1) Osann. Praef. ad Cornut. p. LII.

2) Mehlerus l. c. monuit de Heraclito Tenebricoso cogitari non potuisse qui c XXIV, c. XLIII. citatus fuerit. Verum illud quidem sed vix quod moneatur dignum.

3) Istae „consulto subditiciae traditionis caussae" (ap. Schmidt. p. 30) quales fuerint non assequor.

4) Scholion Cobetus cum Mehlero ad Heracl. p. 128 communicavit.

5) Preller. Scholiorum ex codice Hamburgensi nunc primum editorum Particc. I et II. Indd. Scholarum in Universitate Dorpatensi MDCCCXXXIX.

Pauca illa quidem testimonia sed illustria et de quibus dubitari nequit. Quibus addas Schol. AV in Il. Σ v. 251. *ἰῇ δ' ἐν νυκτὶ γένοντο*: *Ἡράκλειτος ἐντεῦθεν ἀστρολόγον φησὶ τὸν Ὅμηρον καὶ ἐν οἷς φησὶ μοῖραν δ' οὔ τινά φημι πεφυγμένον ἔμμεναι ἀνδρῶν, οὐ κακὸν οὐδὲ μὲν ἐσθλόν, ἐπὴν τὰ πρῶτα γένηται* (Il. Ζ v. 488). Non temere crediderim haec ab Ephesio illo dicta: sapiunt enim mythologum hominem atque abstrusae vestigiorum scientiae in apertissimis rebus indagatorem, qualem nostrum fuisse cognovimus [1]).

His testimoniis testimonia eiusdem Bessarionei et Veneti opponuntur. Attribuerunt enim Porphyrio hic XXXVI [2]) Allegoriarum caput, ille et XXXVIII et XXXIX [3]). Facillime vero tota res expedienda erat, nisi notissima illa Bekkeri accuratio obstaret, quippe qui et ipse e cod. Veneto A lemma *Πορφυρίου* ediderit. Etenim ea Villoisonis in Codice Bessarioneo excutiendo incuria fuit, ut nihil fere non in se admiserit [4]). Quod si haec duo testimonia ut incerta reiiciuntur, illud manet unum idque propter propinquitatem Porphyrianorum suspectum: nam scholion vere Porphyrianum ab Heracliteo paucissimis versibus distat.

---

1) Cavesis ne iis testimoniis decipiaris quae ad Heraclidem attinent. Heracliti enim scripturam pro Heraclide quod vocabulum Gesneriana Schowianaque editiones in fronte gerunt probabiliter restituit Mehlerus. cff. Osann. Praef. ad Cornut. p. LIII. not. Galeus Opuscull. Mythol. p. 407. Tamen istius modi litterarum commutationes adeo saepe in verbis similiter cadentibus et praesertim in nominibus propriis occurrunt, ut attentius rimanti Heraclides quoque respiciendus sit. De hoc vid. Schol. B in Il. *Γ* v. 236. In eandem fere sententiam Heraclitus c. XI. p. 22 disputavit. Idem Heraclides a Porphyrio (cf. Noehden. l. c. p. 33) in Schol. BL ad Il. *B* v. 649 citatur. Adversatur quod Heraclides Ponticus *λύσεις Ὁμηρικὰς* scripsisse traditur quo illa Lehrsius l. c. p. 227 reduxit. cf. Schol. Q in Od. *N* v. 119.

2) Schol. in Il. *Θ* v. 3.

3) Scholl. in Il. *M* v. 27. *Ξ* v. 316.

4) De lemmatum commutatione vid. Mehlerum Mus. Rhen nov. l. c.

Verum tamen diligenter perscrutanti non potest non mirum accidere quod haec tria scholia tribus prope continuis Heracliti capitibus continentur nec promiscue alia aliunde desumpta sunt. Nam una solum intercapedo continuo ordini intercessit [1]). Haec ipsa continuitas novam viam aperuit illam difficultatem superandi, quam totam ex Heracliti codicibus ortam esse puto, si quidem de aliis libris ex eo coniectura iudicare licet, quem Cobetus [2]) et excussit et in litteris ad Mehlerum datis sic persecutus est: In Cod. Vatic. 305, bombycino, formae IV, saeculi XIV, reperi partem extremam libri de Allegoriis Homericis Heracliti * * Fol. 171. huius codicis exstat liber *Πορφυρίου φιλοσόφου Ὁμηρικῶν ζητημάτων βιβλίον ά.* Explicit fol. 184 *ἔπειτα ὁ Νέστωρ φησὶν ἀλλ' ἄνδρας κτείνωμεν.* Spatium vacuum duorum fere versuum capax: tum fragmentum non nominati auctoris initio mutilum incipit * * Agnovi librum Heracliti cet." His perpensis, facile aliquis animum induxerit ut fragmentum Heracliteum credat una cum Porphyrii Quaestionibus ex archetypo quopiam, ubi utrumque opus plenius exstiterit, descriptum esse eque hoc archetypo scholia illa Heraclitea derivata, quibus nomen Heracliti perperam praescriptum est. Ex quo efficitur ut scholiasta Bessarioneus Heracliti opus inter Porphyriana retulerit. Statim eum erroris paenituisse ex eo apparet, quod in proximo illis capite nempe in XL veri scriptoris nomen restituit. Quum enim eidem Iliadis versui nonnulla Porphyriana ex opere deperdito de Homeri philosophia derivata

---

[1]) Est Heracliti c. XXXVII. ap Schol. AB in Il. *I* v. 502 — magnum ac luculentum exemplum diversorum in scholiis Homericis scriptorum confusionis. Schol. AD in eundem Il. v. haec in fine habet: *Διὸς δὲ αὐτὰς θυγατέρας γενεαλογεῖ ὥστε σεβασμιωτέρας φαίνεσθαι* — a quibus paullo immutatis Schol. AB incipit adsuto Heracliti capite. Porphyrii verba esse videntur: Cornuti non esse Osann. demonstravit l. c. p. 37.

[2]) Ap. Mehlerum l. c.

adscripsisset, similitudine sententiarum ad altiorem investigationem incitatus verum ac genuinum auctorem deprehendit.

Reliquum est ut controversiam quam Schmidtius de similitudine excitavit breviter persequar: nam omnia similitudinis exempla, quae plurima esse negari non potest [1]), suos ad fontes reducere et longum est et post adhibita testimonia supervacaneum [2]).

Primum igitur non Porphyrium solum verum etiam alios in hoc genere Homerum interpretandi regnasse clarum est. Dux fuit Theagenes Rheginus qui primus commentarios in Homerum scripsit [3]). Ducem longo tempore interiecto secutus est Zeno Stoicorum disciplinae auctor [4]). Unus omnium huius rationis consectatorum cla-

---

[1]) In minutiis discrepantiarum non haereo. Quarum exemplum affero Q. H. c. LXXI: *ὠνόμασται γοῦν αἰόλος τοιτέστι ποικίλος.* Aliter Porphyr. Q. H. III siv. Schol. B in Il. *Z* v. 359: *τὸ αἰόλον οὐκ οἶδ' ὅθεν τῶν Γραμματικῶν τινες ἐπὶ τοῦ ποικίλου παρ' Ὁμήρῳ ἀκούειν ἀξιοῦσιν· — οὐκ ἔστι δὲ οὕτως, ἀλλὰ σημαίνει τὸν ταχύν, γενόμενον ἀπὸ τῆς ἀέλλης.* In eiusmodi rebus parum secum ipse Porphyrius constat. Vid. Q. H. XVII. s. Schol. B in Il. *Z* v. 252 *ἄξυλος ὕλη ἀφ' ἧς οὐδείς πω ἐξυλεύσατο* coll. Schol. B in Il. *Ξ* v. 200 *ἄξυλος ὕλη ἡ πολύξυλος.*

[2]) De Stoicis Heracliti fontibus adeas Villoison. (Praef. ad Cornut. p. XLIV, Theol. Phys Stoic. pp. 509. 513. 516. 519) qui non dubitavit quin eum Stoicum nuncuparet. Vide Cornut. p. 12 (ed. Osann) coll. Heraclit. p. 441 (ed. Gale). C. p. 15 coll. H. p. 465. C. p. 25 coll. H. p. 463 seq. C. pp. 97. 79. 100 coll. H. p. 446. C. p. 103 coll. H. p. 435. C. p. 141 coll. H. p. 416. Add. Villoisonis Osannique animadversiones in ll. ll.

[3]) Schol. (Porph.) B in Il. *Y* v. 67 *οὗτος μὲν οὖν τρόπος ἀπολογίας ἀρχαῖος ὢν πάνυ καὶ ἀπὸ Θεαγένους τοῦ Ῥηγίνου ὃς πρῶτος ἔγραψε περὶ Ὁμήρου.* cf. Wolf Prolegg. p. CLXII. Lehrs. de Aristarch. p. 203 et quem is excitavit Lobeck. Aglaoph. p. 155 sqq. — Addas Welcker. Mus. Rhen. T. I. p. 156 sqq. Osann. ad Cornut. p. 235.

[4]) Villoison. Praef. ad Cornut. p. XXXIX.

rissimus exstitit Crates Mallota [1]), qui multo exquisitiora atque ineptiora excogitavit, quam Porphyrius unquam. Cronium quoque e recentioribus Platonicis, ne omnes enumerem, qui eandem viam ingressi sunt, sibi antesignanum huius artis fuisse philosophus noster profitetur [2]). Nec negavit Schmidtius — quin immo confirmavit. „Non tanta nostro quidem arbitrio erat in Porphyrio ingenii vis, is ut suopte nisu nec ullo extrinsecus accedente velut levamine talis potuerit evadere, qualem iam in istis fragmentis deprehendimus [3])." Nec Porphyrius tantam sibi ubertatem arrogabat, si modo eadem lex in allegoricis eius operibus valuit, quam in grammaticis sibi ipse praescripserat [4]). Nec tamen nego fieri potuisse ut Heraclitus, quem recentioris aevi fuisse existimo plerasque suas interpretationes quibus quidem plus aequo gloriatur [5]) ex operibus Porphyrianis in suum libellum transtulerit [6]). Quod si concedo, non item concedo Allegorias Homericas a Porphyrio conscriptas esse.

---

[1]) De Cratete vid. Wolf. Prolegg. p. CCLXXVIII.

[2]) Porphyr. de Styge ap. Stob. Eclogg. II 1. 19: *τῶν οὖν ἀναπτύσσειν ἐπιχειρησάντων τὰ δι' ὑπονοίας παρ' αὐτῷ λεγόμενα ἱκανώτατα δοκῶν ὁ Πυθαγόρειος Κρόνιος τοῦτ' ἀπειργάσασθαι.* cf. P. de Antr. c. 2 sq. ibique Van Goens c. 21. Vit. Plot. c. 14. Adde Villoison. Praef. ad Cornut. p. XXXVII.

[3]) l. c. p. 18.

[4]) Schol. B in Il. *K* v. 352: *ἡ συναγωγὴ τῶν ζητουμένων γέγονε μὲν ἤδη καὶ παρ' ἄλλοις· ἡμεῖς δὲ τὰ προβλήματα λαμβάνοντες παρὰ τῶν ἐζητηκότων τὰς λύσεις ἐπικρίνομεν ἃς ἐκεῖνοι ὑπέταξαν τοῖς προβλήμασιν καὶ τινὰς μὲν τούτων ἐγκρίνομεν, τινὰς δὲ παραιτούμεθα, τὰς δ' αὐτοὶ ἐξευρίσκομεν, τὰς δὲ πειρώμεθα διορθοῦν καὶ ἐξεργάζεσθαι ὥσπερ τοῖς ἐντυγχάνουσιν ἔσται δῆλον κτέ.*

[5]) E. g. c. VI. *διὰ λεπτῆς ἐπιστήμης δεικνύντι.* c. XXXVIII. *δοκεῖ δέ μοι λεπτῶς ἐξετάζοντι τὰ τοιαῦτα.* c. LVI. *λεπτῆς περὶ τὴν ἀλήθειαν θεωρίας.* c. LXVIII. *τὴν λεπτὴν ἐξετάζειν Ὁμήρου φροντίδα.*

[6]) Saepissime Porphyrius a recentioribus compilatus. cf. Pselli de Antro Nymph. (Opuscull. ed. Boissonad. p. 54). Anonymi de deorum

Quantum contra inter Heraclitum et Porphyrium interfuerit vel in eo inspici potest, quod nusquam apud illum Platonis nomen reperitur nisi contumeliis et maledictis oneratum. Homeri modo delatorem [1]) modo expulsorem [2]) modo ingratum [3]) eum nuncupat. Nec intra haec se continuit probra sed caput LXXIV Platonis vituperationibus totum complevit. Talia Porphyrio consentanea esse probabilitatem meo sensu non habet. At Porphyrius Homeri a philosophis reprehensi caussam susceperit: non impedio [4]). Sic Proclus quoque Homerum adversus Platonis accusationes defendit [5]). Sed aliud accusatum defendere, aliud accusatorem vituperare. Quanta porro in veneratione Platonis memoria apud Platonicos fuerit Πλατώνεια illa annuis caeremoniis celebrata testantur [6]). Atque etiam Longi-

---

nominibus ap. Westermann. scr. poet. hist. Gr. p. 327. De Porphyrio Eustathii fonte vid. Valckenaer. l. c. p. 97.

[1]) c. IV. p. 9. *ἐρρίφθω δὲ Πλάτων ὁ κόλαξ Ὁμήρου συκοφάντης.*

[2]) c. XII. p. 25. *καὶ τοῦτ' ὄντι τοιοῦτόν ἐστιν ὁ φυγαδεύων Ὅμηρον ἐκ τῆς ἰδίας πολυτείας συγκαταινεῖ Πλάτων.*

[3]) c. XVII. p. 34. *ὁ πρὸς Ὅμηρον ἀχάριστος Πλάτων.*

[4]) Q. H. XIV. *πρῶτος δοκεῖ Πλάτων λύπας ἡδοναῖς μιγνυμένας δεικνύναι ἐπ' ὀργαῖς καὶ πένθεσιν, Ὁμήρου πρότερον τοῦτο σινεωρακότος καὶ τὸν Πλάτωνα διδάξαντος.* Porph. ap. Stob. Eclogg. II. 7. 42 (T. II. 1. 392) *ἐπεὶ δὲ καὶ Ὁμήρου τυγχάνεις ὢν ἐραστής τε καὶ ἐπαινέτης, ὅρα μοι μὴ αὐτὸς πρὸ τοῦ Πλάτωνος τὸ δυττὸν οἶδε τῶν βίων κτλ.* — Haec quoque in Porphyrianis numero Schol. BLV in Il. Ξ v. 170 *μέμφεται δὲ Πλάτων καὶ τὸν κόσμον ἀγνοῶν ὅτι ἀνθρωποπαθεῖς τοὺς θεοὺς ὁ ποιητὴς εἰσάγει.* Schol. BL in Il. Ξ v. 344 *μὴ μεμφίσθω Πλάτων.* Schol. L in Il. Π v. 856 *ἐκ τούτου δὲ Πλάτων ὁρμηθεὶς καὶ πτερὰ τῇ ψυχῇ προστίθησι.* Schol. A in Il. Σ v. 113 *ἐκ τούτων λέγουσι τὸν Πλάτωνα τριμερῆ τὴν ψυχὴν ἀποφήνασθαι κτέ.*

[5]) Ap. Holsten. Vit. Porph. c. IX sub fin.

[6]) Plutarch. Quaestt. Sympp. VIII. 1. cf. C. F. Hermann. Gesch. u. Syst. d. plat. Phil. p. 85 et quem ille laudavit Marinum Vit. Procli p. 56.

ni [1]) et Plotini [2]) discipulos hunc diem festum egisse video. Quae Platonis veneratio quum sub Longino magistro tanta in Porphyrio esset, is ut illius dogmata prope religioni duceret ex alienis fontibus derivare [3]), sub Plotino vel adaucta est. Quum enim Plotinus vesanum illud consilium civitatis ad Platonicam normam condendae constituendaeque cepisset, non modo laudabat Porphyrius qui eum prohibuerant, sed etiam acriter reprehendebat [4]). Immo vero aperte declarat Homeri ingenium complecti non potuisse perfectae civitatis formam [5]). At contra Heraclitus Platonis rempublicam ut male moratam nec Homero cive dignam inimice insequitur [6]). — Hac una dissimilitudine similitudines omnes praeponderantur.

---

[1]) Porphyr. ap. Euseb. Praep. Ev. X. 3. *τὰ Πλατώνεια ἑστιῶν ἡμᾶς Λογγῖνος Ἀθήνησι.* cff. Heinechen. ad loc. Ruhnken. de vit. et scriptt. Longini §. 8. quem Boissonadius ad Marin. l. l. parum respexit.

[2]) Porphyr. Vit. Plot. c. II. (*Πλωτῖνος*) *ἐν τοῖς Πλάτωνος καὶ Σωκράτους παραδεδομένους γενεθλίοις θύων τε καὶ ἑστιῶν τοὺς ἑταίρους.* cf. c. XV.

[3]) Porphyr. (*ἀπὸ τοῦ ἀ τῆς φιλολογίας ἀκροάσεως*) ap. Euseb. Pr. Ev. X. 3. 16 seqq. — *ὅτι δὲ καὶ αὐτὸς οὗτος ὁ ἱερὸς Πλάτων οὐ τὴν ἐπώνυμον ἑορτὴν σήμερον πανηγυρίζομεν, πολλοῖς καταχρῆται τῶν πρὸ αὐτοῦ, αἰδοῦμαι γὰρ τῷ τῆς κλοπῆς ὀνόματι ἐπὶ τούτου χρῆσθαι, οὐκέτι κατειλήφατε.*

[4]) Vit. Plot. c. XII. *Ἐκεῖ τε αὐτὸς μετὰ τῶν ἑταίρων ἀναχωρήσειν ὑπισχνεῖτο καὶ ἐγένετ' ἂν τὸ βούλευμα ἐκ τοῦ ῥᾴστου τῷ φιλοσόφῳ, εἰ μή τινες τῶν συνόντων τῷ βασιλεῖ, φθονοῦντες ἢ νεμεσῶντες ἢ δι' ἄλλην τινὰ αἰτίαν μοχθηρὰν, ἐνεπόδισαν.*

[5]) Proclus in Timaeum p. 21 C: *προστίθησι ὁ Πορφύριος, ὅτι ὥσπερ τοῖς ζωγράφοις οὐ πάντα μιμητὰ οἷον τὸ μεθημερινὸν φῶς, οὕτως οὐδὲ τοῖς ποιηταῖς ἡ ζωὴ τῆς ἀρίστης πολιτείας ὑπεραίρουσα τὴν δύναμιν αὐτῶν.* Haec in Homerum cadere ex iis apparet quae Proclus praemisit.

[6]) Heraclit. c. LXXIV. p. 147: *Πῶς γε μὴν αὐτὸς Ὅμηρος ἐμπολιτεύεσθαι τοῖς Πλάτωνος ἂν ἐπεκαρτέρησε νόμοις, οὕτως ἐναντίᾳ καὶ μαχομένῃ στάσει διῳκισμένων αὐτῶν, ὁ μὲν γὰρ συμβουλεύει κοινοὺς γάμοις τε καὶ τέκνα, τῷ δ' ἄμφω τὰ σωμάτια γάμοις σώφροσι καθωσίωται.*

Iam ad ea argumenta delati sumus, quae ex Heraclitea oratione deprompsit Schmidtius. Ac primum ingeniose ille quidem quae contra se facere videbantur suum in usum convertit. Nam Porphyrius brevis concisus lucidus sententiarum magis quam verborum appetens [1]). Heraclitus fusus tumidus in opimo quodam dictionis genere iactans se atque exsultans. De qua dissimilitudine sic ille argutatur p. 21: „Quippe ipsum dicendi genus quo in hisce allegoriis offendimur viam dilucide commonstrat. Sententiae enim hoc opusculo expositae adeo non aequabili ac velut leni flumine procedunt sed tanto fere studio tantoque interdum fastus tumore quasi provolvuntur ut a Longiniano, ut sic dicam, Porphyrio eum distinguere, qui primis iam Plotinianae institutionis igniculis fervebat, haud adeo magni videatur moliminis" [2]). Quae quamvis sagaciter disputata a vero

[1]) Ruhnken. Praef. ad Timaeum: At citatur Porphyrius. Qui tandem scriptor? Nempe is cui abstrusarum rerum scientiam tribuunt omnes, scribendi elegantiam nemo, nec quisquam si Suidae et Etymologi stuporem exceperis Atticas formulas Porphyrii similiumque scriptorum auctoritate unquam probavit. — Cf. Cousin. Praef. ad Procli Opp. p. XLII. Neque in ullo numero habendae sunt Porphyrianae dictionis laudes quas Eunapius (in Vita Iambl.) pleno ore celebrat. Cuius insulsitatem eleganter ut omnia solet idem Ruhnken. de Vit et Script. Long. §. 9. reprehendit.

[2]) Adhibuit Schmidtius in annotatione Porph. vit. Plot. c. 15: *ἐμοῦ δὲ ἐν Πλατωνείοις ποίημα ἀναγνόντος τὸν ἱερὸν γάμον καί τινος διὰ τὸ μυστικῶς πολλὰ μετ' ἐνθουσιασμοῦ ἐπικεκρυμμένως εἰρῆσθαι εἰπόντος μαίνεσθαι τὸν Πορφύριον ἐκεῖνος* (sc. *Πλωτῖνος*) *εἰς ἐπήκοον ἔφη πάντων, ἴδειξας ὑμοῦ καὶ τὸν ποιητὴν καὶ τὸν φιλόσοφον καὶ τὸν ἱεροφάντην.* Tantum abest ut Schmidtio impedimentum faciam ut etiam adjuvem. Cf. modo eiusdem Porph. vit. Plot. c. 11: *καὶ ποτε ἐμοῦ Πορφυρίου ᾤσθετο ἐξάγειν ἑμαυτὸν διανενεμένου τοῦ βίου· καὶ ἐξαίφνης ἐπιστάς μοι ἐν τῷ οἴκῳ διατρίβοντι καὶ εἰπὼν μὴ εἶναι ταύτην τὴν προθυμίαν ἐκ νοερᾶς κατασκάσεως ἀλλ' ἐκ μελαγχολικῆς τινος νόσου ἀποδημῆσαι ἐκέλευσε.* Aliter rem narrat Eunap. Vit. Porph. ornamentis de suo additis. Cf. Boissonad. ad loc. p. 160. Igitur Porphyrius bile percitus Allegorias conscripserit: negare non possum.

plurimum absunt. Qui enim is subito rhetor exstiterit vanorum orationis emblematum auceps [1]), qui tam longo spatio antequam Plotinum adiisset in sobrio ac tenui dicendi genere se exercuerit? Neque ulla istius iuvenilis tumoris vestigia in ceteris Porphyrii libris invenies. Atqui omnes eiusmodi libros deperditos esse probari non potest. Praeterea Quaestionum Homericarum libellum iuvenili Porphyrii aetati apprime recte attribuit vir doctus, senili librum de Antro Nympharum. At in utroque idem orationis tenor obtinet. Sequitur igitur ut Porphyrius ad tenue sermonis genus quod per annos firmae aetatis — nam tricenarius demum Plotini se tradidit disciplinae — deseruisset senex reverterit. Quae ratio quam sit incerta vix monitu opus est.

Postremo Porphyrius opus eiusdem fere argumenti cum allegoriis Homericis nempe Suidanum illud *περὶ τῆς Ὁμήρου φιλοσοφίας* scripsisse traditur, cuius operis fragmenta apud Scholiastas in Homerum leguntur. Quae fragmenta simul maximam cum Heracliteis sententiarum similitudinem habent, simul longe diversam totius libri dispositionem eamque Porphyrii similiorem fuisse docent [2]). Porphyrium autem duo opera eius-

---

[1]) Id ipsum Tzetzam advertit l. l. *καὶ μὴν καὶ ῥητορικῶς*. Similitudinum iteratione ut qui maxime gaudet. Bina exempla quae prae manibus sunt adiungo. C. IV. p. 6. *οὐδ' Ἐπικούρου φροντὶς ἡμῖν, ὃς τῆς ἀσάμου περὶ τοὺς ἰδίους κήπους ἡδονῆς γεωργός ἐστιν.* C. LXXV. p. 151. *Ἐπίκουρος ὁ τῆς ἡδονῆς ἐν τοῖς ἰδίοις κήποις γεωργός.* C. LXX. p. 138. *ξένης γεωργὸν ἀπολαύσεως* — C. LIII. p. 112. *εἰ δὲ θελήσει τις, ἐνδοτέρω καταβὰς τῶν Ὁμηρικῶν ὀργίων* (cf. Aristoph. Ran. v. 349 *ἢ γενναίων ὄργια Μουσῶν μήτ' εἶδιν μήτ' ἐχόρευσεν*). C. LXX. *εἰ δέ τις ἐπὶ τὴν ἠλληγορημένην σοφίαν καταβέβηκεν ὠφελιμώτατα τοῖς μεμουμένοις γενήσεται.* In his autem pro *μεμουμένοις* legendum censeo *μεμνημένοις*. cf. C. XXXIV. *ἵνα μήτε τῶν νέρθεν ἀμύητος ᾖ.* Porro cf. quae supra annotavimus p. 30. not. 5.

[2]) Vid. de Iove vincto Heraclit. c. XXI coll. (Porph.) Schol. BL in Il. *A* v. 399 de Iunone suspensa Heraclit. c. XL coll. Porphyr. Schol. BD in Il. *O* v 21: *καὶ ἔμπροσθεν περὶ τούτων εἴρηται ἱκανῶς, ἀκριβῶς δὲ νῦν.*

dem argumenti diversae dispositionis scripsisse quotusquisque est qui credere queat?

§. 3.

De Plutarchea Homeri vita.

Id primum in hac controversia nobis videndum erit, qualis Porphyrius fuerit eo tempore cui Schmidtius Homeri vitam assignavit. Porphyrii enim studiorum decursum in tres dispescuit partes quarum ille in prima Apollonium in altera Longinum in tertia Plotinum habuerit magistros — Apolloniani ut ita dicam Porphyrii Quaestiones Homericas esse — Longiniani Vitam Homeri — Plotiniani Allegorias Homericas. Porphyrium autem dum Longini disciplina uteretur „nulli nobilium illarum sectarum sese addixisse sed cuncta delibasse ac ponderasse“ [1]). At vero non probabile est, Porphyrium quum iam vicenarius [2]) Plotinum vel nominis claritate vel ingenii altitudine adductus adire conatus esset, ab eo inde tempore usque ad XXX aetatis suae annum nullam Plotinianae institutionis cognitionem sive per discipulos quos habebat ille plurimos, sive per alios percepisse. Immo testes habemus Porphyrium a teneris annis inde recentiorum quos vocant Platonicorum studiis interfuisse [3]). Etenim Longinus Porphyrii magister [4]), non is fuit qui „Aristotelica sobrietate“ [5]) ardens discipuli ingenium cohiberet sed ut Ammonii

---

[1]) Schmidt. p. 10. de Plutarcheo dixit. Sed si Porphyrius idem ac Plutarcheus ille est, eadem in Porphyrium transferre licet.

[2]) Porph. Vit. Plot. c. 5.

[3]) Ipso Schmidtio fatente (p. 13) qui „admodum adolescentem“ Porphyrium Alexandriam delatum Origenem disputantem audivisse voluit iam antequam primum iter Italicum fecisset. Rectius tamen Bruckerus l. infr. l.

[4]) Nolo controversiam ad Longinum libri de sublimitate scriptorem avocare. cf. Bernhardy. Hist. Litt. Gr. I. p. 497.

[5]) Schmidt p. 14.

et Origenis familiarissimus [1]) ita Plotinianorum librorum lector assiduissimus [2]). Origenem quoque de Homero disputantem Porphyrius ipse Alexandriae audivit [3]) Ammonii discipulum hominem inter Platonicos conspicuum: Origeni enim et Plotino arcana institutionis suae confisus erat Ammonius [4]). Praeterea non primoribus eum labris solum illos fontes degustasse sed plenos ex iis haustus duxisse in aperto est. Nec enim ei nisi iam magnos in philosophia processus effecisset, commisisset Plotinus libros suos [5]) praesertim quum Amelius adesset homo diuturna consuetudine Plotino coniunctissimus [6]). Nec ii honores quos ei Plotinus per sexennium illud deferebat in imperitiorem cadunt [7]). Sed talis institutionis qualem indicavi prorsus nullum in hoc Plutarcheo opusculo reperitur vestigium. Cuius libelli scriptor quicunque tandem est eclecticus esse videtur, sed ita eclecticus ut Stoico quasi fuco quodam coloratus sit [8]). Quo-

---

[1]) Longin. ap. Porphyr. Vit. Plot. c. 20: *Πλατωνικοὶ μὲν Ἀμμώνιος καὶ Ἰλριγένης οἷς ἡμεῖς τὸ πλεῖστον τοῦ χρόνου προσεφοιτήσαμεν ἀνδράσιν.*

[2]) Longin. l. c. c. 19: *πῶς δ' οὐκ ἔμελλον ἀνδρὸς ὑπομνήματα πάσης αἰδοῦς ἄξια καὶ τιμῆς κτήσεσθαι; τοῦτο γὰρ οἶν καὶ παρόντι σοι καὶ μακρὸν ἀπόντι καὶ περὶ τὴν Τύρον διατρίβοντι τυγχάνω ἐπεσταλκὼς κτλ.* — Haec descripsi ut quae demonstrent Porphyrium quum etiamtum Athenis commoraretur Plotini libros evolvisse.

[3]) Porph. ap. Proclum in Tim. p. 20. D. Brucker. Hist. Crit. Phil. II. p. 243: De hoc enim tempore usque ad annum XXX pauca de [Porphyrio] constant. Aut itaque in Longini schola haesit aut si Origenem Plotini condiscipulum audivit hoc eo tempore factum est. Circa hanc enim aetatem A. C. CCLVI Origenem soluta arcana Ammonii disciplina et secretis philosophiae evulgatis supra planum fecimus.

[4]) Porphyr. Vit. Plotin. C. 2.

[5]) Porph. l. c. C. 7. sub fin.

[6]) Porph. l. c. Capp. 18. 20. Caussas indicavit C. 21.

[7]) Porph. l. c. C. 15.

[8]) Bernhardyi verba reddo Hist. Litt. Gr. T. II. p. 116: — und zwar nicht in der Weise (de Porphyrio loquitur) der sogenannten Plutarchischen Vita Homeri, wo die Thatsachen des eklektischen, nament-

rum disciplinae certissima documenta praefatione ipsa ubi tota ratio libelli exposita est continentur. In qua haec leguntur: C. V. *Εἰ δὲ μὴ μόνον ἀρετὰς, ἀλλὰ καὶ κακίας ψυχῆς ἐν τοῖς ποιήσεσι παρίστησι, λύπας τε καὶ χαρὰς καὶ φόβους καὶ ἐπιθυμίας οὐ χρὴ αἰτιᾶσθαι τὸν ποιητὴν, παρόντα δὲ μιμεῖσθαι οὐ μόνον τὰ χρηστὰ ἤθη, ἀλλὰ καὶ τὰ φαῦλα· ἄνευ γὰρ τούτων παράδοξοι πράξεις οὐ συνίστανται, ὧν ἀκούοντα ἔνεστιν αἱρεῖσθαι τὰ βελτίω. Πεποίηκε δὲ τοὺς θεοὺς τοῖς ἀνθρώποις ὁμιλοῦντας οὐ μόνον ψυχαγωγίας καὶ ἐκπλήξεως χάριν, ἀλλ' ἵνα καὶ ἐν τούτῳ παραστήσῃ, ὅτι κήδονται καὶ οὐκ ἀμελοῦσι τῶν ἀνθρώπων οἱ θεοί.* Quam utramque sententiam a nobilissimis Stoicorum dogmatis ductam esse ipse Homeri auctoritate confirmavit — hanc bis — primum C. CXVII. *πῶς δὲ αὐτοῖς τοῖς ἀνθρώποις ὁμιλοῦντας καὶ συμπονοῦντας ποιεῖ τοὺς θεοὺς ἐν πολλοῖς ἐστι καταμαθεῖν·* post deinde C. CXLIII. *ἀλλ' οἱ μὲν Στωϊκοὶ φίλους θεῶν τοὺς ἀγαθοὺς ἄνδρας ἀποφαίνοντες παρ' Ὁμήρου καὶ τοῦτο ἔλαβον* illam ubi dicit C. CXXXIV. *Οἱ μὲν οὖν Στωϊκοὶ τὴν ἀρετὴν τίθενται ἐν τῇ ἀπαθείᾳ κτέ.* Nec in his substitit: sed complura Stoicorum placita de providentia deorum [1]) de anima [2]) de corde [3])

---

lich durch Stoicismus gefärbten Philosophirens, durchweg aus Homerischen Stellen bestätigt und gleichsam in ihre Wiege zurückgeleitet werden. Frustra adversatur Schmidtius p. 9. not.

1) C. CXVIII: *τῆς δὲ προνοίας τῶν θεῶν ἴδιόν ἐστι τὸ βούλεσθαι δικαίως τοὺς ἀνθρώπους βιοῦν . . . πόθεν οὖν ἄλλοθεν ἢ ἐκ τῶν εἰρημένων ἐστὶ τὸ δόγμα ἐκεῖνο τῶν Στωϊκῶν;*

2) C. CXXVII: *Λύτὴν δὲ τὴν ψυχὴν οἱ Στωϊκοὶ ὁρίζονται πνεῦμα συμφυὲς καὶ ἀναθυμίασιν αἰσθητικὴν ἀναπτομένην ἀπὸ τῶν ἐν σώματι ὑγρῶν, Ὁμήρῳ ἀκολουθήσαντες.*

3) C. CXXX: *ἐκ δὲ τῶν εἰρημένων ἔδοξε τοῖς Στωϊκοῖς τὸ ἡγεμονικὸν εἶναι περὶ καρδίαν.*

de finibus bonorum [1]) de virtute [2]) de divinatione [3]) tanquam assentiens enumeravit [4]).

Grave deinde argumentum scholiastarum silentium est, qui hac in re quum tacent clamant. Omnium enim librorum quos Porphyrius ad Homerum explicandum illustrandumve scripsisse fertur fragmenta in Scholiis Homericis exstare ostendi. Sed huius libelli in locupletissimo scholiorum apparatu ne unum quidem frustulum deprehendi, id quod in eo libro ad quem Porphyrius „manum non admoverit nisi iam magna problematum et aporematum collectione absoluta" vel maximam miratione habet.

Iam ad quaestionem quae est de rerum ac sententiarum similitudine pergo, quo in campo quum oratio nostra exsultare possit, in angustias eam compellere lubet. Ac primum quan-

---

1) C. CXXXVI: *Ἀλλ' οἱ μὲν Στωϊκοὶ τὴν ἀρετὴν αὐτάρκη ἡγοῦνται πρὸς εὐδαιμονίαν κτλ.*

2) C. CXLIV: *Ἔστι δὲ τῶν αὐτῶν φιλοσόφων δόγμα καὶ τὸ διδακτὴν εἶναι τὴν ἀρετήν.*

3) C. CCXII: *ταύτης* (sc. *τῆς μαντικῆς*) *οὖν τὸ μὲν τεχνικὸν φασιν εἶναι οἱ Στωϊκοί, τὸ δὲ ἄτεχνον καὶ ἀδίδακτον.*

4) Cadunt illa contra ingeniosissimam ceteroquin Laueri rationem Hist. Poes. Homer. p. 71. quam non possum non hic repetere: Die echte Schrift des Plutarch über Homer scheint uns in einem von zwei verschiedenen Händen gemachten Excerpte erhalten zu sein, freilich in ziemlich veränderter Gestalt, wie man aus den Citaten des Gellius (N. A. IV. 11. II. 8.) schliessen muss. Dem Epitomator des ersten Theils kam es mehr auf einen Abriss des homerischen Lebens an, dem er, wie es scheint, aus eigenem Vermögen oder anderswoher zum Verständniss der Ilias kurz die ihr voraufgehende Sage und den Inhalt des Gedichtes hinzufügte, damit das Ganze als Einleitung in die Lectüre der Ilias dienen könne. Der Andere dagegen geht über die Nachrichten von Homer's Leben kurz hinweg, weil er sein Augenmerk ausschliesslich auf Homer's Sprache und Darstellung — seine Lehren von den Göttern der Natur dem Menschenleben — seine Kenntnisse in den verschiedensten Gegenständen gerichtet hat.

quam non prorsus protrita nec vulgaria sunt quae Plutarcheus noster de Homero disputavit, tamen admirabilem Porphyrii scientiam et copiam minime exaequant. Plura enim atque exquisitiora de figuris sententiarum [1]) — de historica arte mathematicaque qua in utraque multum fuisse Porphyrium accepimus [2]) — deque multis aliis desideres. Haec in universum: singillatim ponderanda quae infra exposui.

Porphyrii de optima civitatis forma qualis sententia fuerit iam satis nobis exploratum est. In hac re Platonis normam secutus Homeri auctoritatem ut leviorem posthabuit. Aliter noster [3]). Aristotelica illa genera iam ab Homero distincta esse ostendit [4]). De Platonis civitate nihil.

Plutarcheus quum duas quasdam interpretationes profert se non perspectum habere utra sit retinenda aperte declarat. Porphyrius alteram tuetur, ceteras ut obsoletas reiicit [5]).

Quid Eclecticus noster de optimo vitae genere censuerit et quem in modum suam sententiam Homeri auctoritate confirma-

---

[1]) cf. p. 10. not. 5.

[2]) De mathematicis Porphyrii studiis cff. Suidas Eudociaque s. v. *Π.* De Porphyrio historico vid. Holsten. l. c. c. VIII. Niebuhr. Opuscull. T. I. et in scholis de Hist. Aev. Antiq. III. pp. 8. 285. 352.

[3]) C. CLXXVI: *πρῶτος τοίνυν Ὅμηρος τὰ τῆς πολιτείας διεῖλεν.*

[4]) C. CLXXXII.

[5]) C. CCVI. *τὸν δὲ στύφοντα [οἶνον] πρὸς ἴασιν [παραλαμβάνει], οὗτος γάρ ἐστιν ὁ Ἱππάμνειος ὃν τῷ Μαχάονι τετρωμένῳ δίδωσιν.* Aliter Homerum interpretatur. C. CCX. *τὸν δὲ Μαχάονα τρωθέντα οὐ μεγάλην οὐδὲ καίριον πληγὴν ἐπὶ τοῦ ὤμου εἰκότως ἀφυλακτοτέρᾳ διαίτῃ ποιεῖ χρώμενον.* Immo si curiose distinguas trifariam interpretatur. — *ἴσως καὶ τὴν τέχνην αὐτοῦ δείκνυσιν ὁ γὰρ τὰ ἄλλα ὡς ἔτυχε διαιτώμενος ἑαυτὸν ἰᾶσθαι ἐδύνατο.* Porphyr. Schol. B in Il. *Α* v. 624: *οἱ δὲ νῦν πάντες οὐκ εἶναι χαλεπὸν τὸ τραῦμα οὐδὲ πρὸς θεραπείαν δίδοσθαι τὸ πόμα, τῷ δὲ κοινῷ ἔθει πίνειν οὐ μόνον τὸν Μαχάονα ἀλλὰ καὶ τὸν Νέστορα τὸ τοῖς κεκμηκόσι σκευαζόμενον ποτόν.*

rit vidimus. Porphyrius contra omnem in huiuscemodi rebus auctoritatem Homero diserte abrogavit [1]).

Quartum produco perspicuum malae comparandi cupiditatis exemplum. Cum Plutarchei C. CXIII: *ἅμα καὶ τοῦτο ὑπέδειξε* (sc. *Ὅμηρος*) *τὸ εἰκόνας καὶ ἀγάλματα θεῶν* [*μετὰ τοῦ* del. recte quidem Wytt.] *εἰς ἀνθρώπων εἶδος ἠκριβωμένα ἱδρῦσθαι ὑπὲρ τοῦ παρέχειν ὑπόμνησιν καὶ τοῖς ἧττον φρονοῦσι ὅτι εἰσὶ θεοί* contendit Schmidtius Porphyrii verba quae Euseb. P. E. III. c. 7 inseruit: *θαυμασιὸν δὲ οὐδὲν ξύλα καὶ λίθους ἡγεῖσθαι τὰ ξόανα τοὺς ἀμαθεστάτους, καθὰ δὴ καὶ τῶν γραμμάτων οἱ ἀνόητοι λίθους μὲν ὁρῶσι τὰς στήλας, ξύλα δὲ τὰς δέλτους, ἐξυφασμένην δὲ πάπυρον τὰς βίβλους.* Hi loci externa quadam similitudine coniuncti interiorem necessitudinem non habent. Nam Plutarcheus ille vulgi infirmitatem excusans caussas atque origines simulacrorum ex Homero duxit, Porphyrius Christianos confutare conatur qui quum nequeant arcana illa scrutari deorum simulacra pro meris lignis et saxis habeant.

His plura continuare longum est nec levicula huius libelli opera administrandum.

---

[1]) Procl. in Tim. p. 20. D: *ἁπάντων δὲ ὁ Πορφύριός φησιν ὅτι μέγεθος μὲν πάθεσι περιθεῖναι καὶ ὕψος Ὅμηρος ἱκανὸς καὶ εἰς ὕπνον ἐγεῖραι φανταστικὸν τὰς πράξεις, ἀπάθειαν δὲ νοερὰν καὶ ζωὴν φιλόσοφον ἐνεργοῦσαν οὐχ οἷόν τε παραδοῦναι.* — Plutarcheus contra C. CCXVIII: *πῶς δὲ οὐκ ἂν πᾶσαν ἀρετὴν ἀναθείημεν τῷ Ὁμήρῳ;*

16.

Ueber die

künstliche Darstellung des Greenockits

und einige

andere Kadmium-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

C. L. E. Schüler

aus Wesel.

Göttingen 1853.

Gedruckt in der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei.

(W. Fr. Kästner.)

Versuche, die ich über einige Verbindungen des Kadmiums im Laboratorium zu Göttingen anstellte, haben Resultate gegeben, die mir einige Lücken in der chemischen Geschichte dieses Metalls auszufüllen scheinen, und deren Beschreibung ich zum Gegenstande dieser meiner Inaugural-Dissertation wählen zu dürfen glaube.

Zuvor sei es mir erlaubt, einige Worte über die Eigenschaften, die Entdeckung, das Vorkommen und die Gewinnung des Kadmiums vorauszuschicken.

Das Kadmium ist ein in der Farbe dem Zinn ähnliches, stark glänzendes Metall, sehr geschmeidig und weich, leicht schneidbar und zu dünnem Drath ausziehbar. Sein Gefüge ist krystallinisch, daher es beim Biegen knirscht wie Zinn. Auch ist es in Octaedern krystallisirbar. Sein spec. Gewicht ist nach dem Schmelzen 8.604, nach dem Hämmern 8.694. Es schmilzt noch vor dem Glühen, und bei schwacher Glühhitze siedet es und lässt sich schon in einer Glasretorte überdestilliren. Die Tropfen des überdestillirten Metalls sind in der Regel

mit einer grossen Zahl glänzender Facetten versehen und haben dadurch das Ansehen von Krystallen.

In feuchter kohlensäurehaltiger Luft verliert das Kadmium seinen Glanz. An der Luft glühend geschmolzen, verbrennt es leicht zu braunem Oxyd, das einzige Oxyd, welches von ihm bekannt ist. Gleich dem Zink, mit dem es überhaupt viele Analogie hat, gehört das Kadmium zu den wasserzersetzenden Metallen, es wird daher von verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst, wiewohl weniger leicht als das Zink. Am leichtesten löst es sich in Salpetersäure auf.

Die Gegenwart eines besondern Körpers in dem officinellen Zinkoxyd scheint um das Jahr 1818 ungefähr gleichzeitig von mehreren Chemikern, besonders aber von Stromeyer in Göttingen und von Hermann in Schönebeck, beobachtet worden zu sein. Indess ist es wohl keinem Zweifel unterworfen, dass es Stromeyer war, dem eigentlich die Ehre der ersten Entdeckung des Kadmiums gebührt, zumal er es auch war, von dem zuerst die Verhältnisse des neuen Metalls auf das gründlichste und vielseitigste studirt worden sind. Er entdeckte es bei einer Apotheken-Visitation in dem Zinkoxyd mehrerer hannoverscher Apotheken, das die Eigenschaft zeigte, ohne Blei oder Eisen zu enthalten, nach dem Glühen eine gelbe Farbe anzunehmen. Bald nachher fand er es noch, wiewohl stets nur in sehr kleiner Menge, in andern Arten von Zinkoxy-

den, in zinkoxydhaltigen Ofenbrüchen, im metallischen Zink, in Blenden und im Galmei, und abgeleitet von dem griechischen Namen für Galmei, καδμεία, gab er ihm den Namen Kadmium.*). Andere Namen, die ihm von Andern gegeben wurden, sind nicht angenommen worden.

Ueberall wo das Kadmium vorkommt, findet es sich nur in kleiner Menge unsichtbar eingemischt in den Zinkerzen, theils im Galmei, theils in der Blende, und bis auf die neueste Zeit kannte man kein selbständiges, für sich vorkommendes Mineral von ihm.

Erst 1840 wurde ein solches in England entdeckt und nach seinem Entdecker Greenockit genannt. Es ist dies das weiter unten abgehandelte natürliche und krystallisirte Schwefelkadmium, das einzige bis jetzt bekannte Kadmium-Mineral.

Die kadmiumhaltigen Zinkblenden enthalten ohne Zweifel dieses Schwefelkadmium unsichtbar und in kleiner Menge eingemischt, gleichwie die Galmeie kohlensaures Kadmiumoxyd enthalten müssen, wiewohl dieses noch nicht für sich vorkommend beobachtet worden ist.

Die Galmeie, in denen man Kadmium gefunden hat, enthalten dasselbe in folgenden quantitativen Verhältnissen:

Weisser Galmei von der Gustavgrube bei Tarnowitz in Oberschlesien 0.09 p. C. von Scharlei ebendaher 0.25 p. C.

Andre Verbindungen des Zinkoxydes, deren procentischer Kadmiumgehalt jedoch nicht näher bekannt ist, sind

*) Göttingische gelehrte Anzeigen 1818. Nr. 153 u. 154. Daraus in Schweiggers Journ. f. Chem. u. Pharm. Bd. 21 u. 22.

folgende: das kohlensaure und kieselsaure Zinkoxyd der Cumberlandshöhle, das kieselsaure Zinkoxyd von Freiberg und Derbyshire, ferner das kohlensaure Zinkoxyd von Mendip.

Von den kadmiumhaltigen Blenden sind näher untersucht: die strahlige Blende von Przibram, worin der Gehalt an Kadmium 1.50—1.78 beträgt, ferner einige Amerikanische Blenden von Eaton mit einem Gehalt an Kadmium von 0.60 p. C., von Selburne 3.20 p. C. und von Lyman in New-Hampshire von 2.30. Ausserdem hat Damour das kadmiumhaltige Schwefelzink aus der Grube von Nuissiere bei Beaujeu (Departement Rhône) untersucht und darin einen Kadmiumgehalt von 1.136 p. C. gefunden. Geringe Quantitäten von Kadmium sind ferner noch im Amerik. Gahnit gefunden worden. Wie aus obigen Angaben zu ersehen, ist von den Galmeien der oberschlesische derjenige, welcher die verhältnissmässig grösste Menge Kadmium enthält; es ist dieser derselbe, welcher zur Bereitung der kadmiumhaltigen Zinkblumen diente, bei welchen man auf das neue Metall zuerst aufmerksam wurde, daher er für die Geschichte des Kadmiums von einigem Interesse ist, sowie auch dadurch, dass aus diesem Galmei fast alles Kadmium, welches in den Handel kommt, gewonnen wird.

Die Art der Gewinnung ist kurz folgende. Bei der Destilation des Galmeis mit Kohle wird mit dem Zink zugleich das Kadmium reduzirt; da es jedoch viel flüchtiger ist als jenes, so entwickelt es sich zuerst und verbrennt auf Kosten

der Luft im Apparat mit dem ersten Zinkdampfe, welcher frei wird. Man erhält so ein bräunliches Pulver, welches Zinkoxyd mit 5—6 p. C. Kadmiumoxyd ist. Dieses Oxyd wird mit einem Viertel seines Gewichts Kohlenpulver gemengt und in eisernen Cylindern, die mit einem eisernen Rohre als Vorlage versehen sind, bis zum Rothglühen erhitzt. Das meiste Zink bleibt im Rückstande, weil die Temperatur zu seiner Verflüchtigung nicht hoch genug ist. In der Vorlage sammelt sich aber das Kadmium als metallischer Staub an, gemengt mit Zink und Zinkoxyd. Dieses Pulver, welches ungefähr 20 p. C. Kadmium enthält, wird wieder mit Kohlenpulver der Destilation, bei einer Temperatur welche nur eben dazu ausreicht, unterworfen, und dieselbe Operation mit dem Uebergehenden so lange wiederholt, bis das übergegangene Kadmium den gehörigen Grad der Reinheit besitzt. Diese erkennt man aber leicht unter dem Hammer, indem ein kleiner Zinkgehalt hinreicht, um dem Kadmium seine Geschmeidigkeit zu nehmen. Zur völligen Reinigung muss man jedoch das Metall in Salzsäure lösen und durch möglichst reines Zink fällen.

Aus der Blende wird meines Wissens kein Kadmium gewonnen. Die Gewinnung des Kadmiums lohnt sich überhaupt nur dann, wenn man dasselbe, wie es in Schlesien der Fall ist, als Nebenproduct gewinnen kann, indem seine Anwendung bis jetzt noch sehr beschränkt ist. Nur von dem Schwefelkadmium wird eine Anwendung gemacht, es

wird als schönste gelbe Farbe in der Kunstmalerei gebraucht, für die es wegen seiner Beständigkeit und Unveränderlichkeit in Berührung mit schwefelwasserstoffhaltiger Luft vor dem Chromgelb manche Vorzüge hat.

Versuche zur Hervorbringung einer höhern Oxydationsstufe des Kadmiums.

Reines Kadmiumoxydhydrat wurde mit Kalilauge angerührt und so lange Chlorgas in das Gemisch geleitet, bis dieses einen deutlichen bleibenden Chlorgeruch wahrnehmen liess, wobei jedoch das Kadmiumoxydhydrat vollkommen unverändert blieb. Bei vielen andern Metallen bilden sich auf diesem Wege, wie bekannt, höhere Oxydationsstufen, so entsteht z. B. aus dem Nickeloxydulhydrat auf diese Weise Nickelsesquioxyd, aus Eisenoxydhydrat Eisensäure, welcher Umstand mich auch zu jenem Versuche führte.

Anderseits wurde ein Versuch angestellt, um vielleicht auf elektrolytischem Wege ein derartiges Ueberoxyd zu erhalten, wie dies bei dem Blei und Silber so ausgezeichnet gelingt, aus deren salpetersauren Salzen sich bekanntlich am positiven Pole einer starken galvanischen Säule diese Superoxyde bilden und abscheiden; während am negativen Pole das Metall regulinisch und zwar beim Silber in sehr scharfen Krystallen anschiesst.

Zu dem Ende bereitete ich mir eine möglichst concentrirte Lösung von salpetersaurem Kadmiumoxyd und leitete

vermittelst Platindrähten einen ziemlich starken Strom durch dieselbe. Hierbei belegte sich der negative Poldraht alsbald mit einer schwarzen Schicht von metallischem Kadmium, welche sehr rasch zunahm und so nach und nach eine cohärente Rinde um den Poldraht bildete, jedoch ohne jegliche Spur einer Krystallisation. Am positiven Poldraht dagegen entwickelte sich nur Sauerstoffgas, ohne dass sich selbst bei einer zweistündigen kräftigen Wirkung des Stromes sonst etwas zeigte.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass das Kadmium ausser dem Oxyd und dem noch zweifelhaften Suboxyd keine andere Sauerstoffverbindungen bildet, wenigstens sind sie, wie aus Obigem ersichtlich, durch zwei, bei vielen Metallen sicher und energisch wirkende Agentien nicht zu erhalten.

Das Kadmiumoxyd lässt sich leicht krystallisirt erhalten, wenn man salpetersaures Kadmiumoxyd einer starken Rothglühhitze aussetzt. Das hierbei zurückbleibende Oxyd ist das gewöhnliche, welches aber in seinem Äusseren von dem durch Glühen des kohlensauren Kadmiumoxyds erhaltenen, etwas verschieden ist. Die Farbe des auf diese Weise dargestellten Oxydes ist im auffallenden Lichte ein dunkles Blauschwarz, bei durchfallendem Lichte aber dunkelbraun, mit einem Stich ins Violette; das Pulver ist ebenfalls dunkelbraun. Schon mit blossem Auge erkennt man seine krystallinische Beschaffenheit. Unter dem Mikroskop bei ziemlich starker Vergrösserung

sieht man sehr deutlich, dass es aus scharf ausgebildeten Octaedern besteht, die dem regulären System anzugehören scheinen. Sie zeigen sehr vollkommene Spiegelflächen.

Beobachtungen über Schwefelkadmium.

Reines Schwefelkadmium, erhalten durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, wurde scharf getrocknet, mit fünf Theilen kohlensaurem Kali und einer gleichen Quantität Schwefel innig gemengt, und in einem Porcellan-Tiegel, der sich in einem hessischen Thon-Tiegel befand, etwa eine Stunde lang einer nicht allzuhohen Temperatur ausgesetzt, dann der Tiegel möglichst langsam erkalten gelassen. Als das Schwefelkalium ausgewaschen wurde, fand sich das Schwefelkadmium am Boden des Tiegels in Krystallen angesammelt. Es wurde auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen und getrocknet.

Um sicher zu sein, dass der so erhaltene Körper in der That reines, krystallisirtes Schwefelkadmium sei, unterwarf ich ihn der Analyse. Hierzu wurde eine bestimmt abgewogene und bei 100° C getrocknete Quantität in Chlorwasserstoffsäure gelöst, aus der klaren Lösung das Kadmium als kohlensaures Oxydhydrat gefällt, abfiltrirt und nach wiederholtem Auswaschen getrocknet. Die trockne Verbindung wurde einer starken Glühhitze ausgesetzt, nachdem vorher das Filtrum für sich mit Sal-

petersäure zusammen eingeäschert worden, um so alle organische Substanz vollkommen zu zerstören, welches bei der sehr leichten Flüchtigkeit des metallischen Kadmiums zur Vermeidung eines etwaigen Verlustes unbedingt nöthig ist.

0,405 Grm. gaben auf diese Weise 0,361. Grm. Kadmiumoxyd, enthaltend 0,316 Kadmium, also aus der Differenz 0,089 Schwefel; oder in Procenten 77,9 Cd und 22. 1 S.

Die Verbindung war hiernach reines Schwefelkadmium, dessen berechnete procentische Zusammensetzung Cd 77,88 + S 22,22 ist.

Das auf diesem Wege erhaltene Schwefelkadmium entwickelte beim Übergiessen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vorübergehend einen deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff, worauf die Säure in der Kälte ohne sichtliche Einwirkung blieb. Concentrirte Salzsäure löste die Krystalle schon in der Kälte leicht, unter heftiger Schwefelwasserstoffentwicklung. Das übrige Verhalten war dasselbe wie von dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Kadmiumsulfuret bekannt ist.

Das spec. Gewicht dieser Krystalle fand ich zu 4,5, während bei den in der Natur vorkommenden Krystallen, dem Greenockit, dasselbe zu 4,8 (Breithaupt*) gefunden wurde. Auch die Härte stimmt mit der des Mi-

*) Pogg. Ann. LI, 515.

nerals sehr gut, indem einzelne Krystalle, auf Kalkspath gerieben, deutliche Spuren zurückliessen, während bei einem Versuch auf Flussspath keine Einwirkung zu bemerken war, selbst nicht mit Hülfe einer ziemlichen Vergrösserung. Hiernach wäre also seine Härte ebenfalls 3,5.

Da die Vergleichung der Eigenschaften künstlich dargestellter Verbindungen mit denen natürlich vorkommender in mehrfacher Hinsicht von Interesse ist, so habe ich die Formverhältnisse dieses künstlichen Greenokits unter dem Mikroskop einem genauen Studium unterworfen und will nun die darüber gemachten Beobachtungen hier mittheilen.

Was zuerst die Grösse dieser Krystalle betrifft, so war diese sehr abweichend. Von den nur mit Mühe erkennbaren Krystall-Individuen, bis zu den weiter unten zu erwähnenden, mit ziemlicher Schärfe messbaren, fanden die unmerklichsten Uebergänge statt. Bei jenen fanden sich nur wenige einfache Formen, meist waren es reguläre sechsseitige (E) *) Prismen mit einer sechsflächigen Zuspitzung. Die grösser ausgebildeten Krystalle hingegen zeigten sich nur sehr selten isolirt, fast immer, theils in reiner Form, theils verschieden mit einander combinirt, erschienen sie nach einem bestimmten Gesetze gruppirt, und zwar der Art, dass die Verbindungsebne der einzelnen Krystalle senkrecht gegen die Haupt-

*) Hausmann Handb. d. Mineralog.

axe gerichtet war. Hierbei erschienen die aufeinander folgenden Formen gegen einander verdreht, wo dann die Kanten der vorhergehenden gegen die Flächen der folgenden gestellt waren, wodurch das Ganze ein perlschnurartiges Ansehn erhielt. An diese einfachen Ketten schlossen sich zur Seite ähnliche, welche immer neben einem tiefer stehenden Krystalle anfingen. . . .

Sämmtliche Krystalle der Reihen waren gewöhnlich sehr scharf ausgebildet, und die Flächen zeigten bei vielen eine sehr vollkommene Spiegelung, weshalb sie sich auch zur Messung am besten eigneten. Zu diesen Messungen bediente ich mich eines vortrefflichen Mikroskopgoniometers, das mir Hr. Prof. von Waltershausen zur Verfügung zu stellen die Güte hatte. Die Bestimmungen der resp. Winkel können zwar auf eine sehr grosse Genauigkeit nicht Anspruch machen, dennoch gestattete die ausserordentliche Schärfe der Ausbildung einzelner Formen eine ziemliche Annäherung an die von Breithaupt*) und Descloizeaux mit dem Reflexionsgoniometer gemessenen Winkel des natürlich vorkommenden Minerals. Wie dies bei Messungen unter dem Mikroskope zu geschehen pflegt, so wurden auch hier die ebenen Winkel an der Basis, resp. Spitze der gleichschenklichen Seitenflächen, der entsprechenden Bipiramidaldodekaeder gemessen. Hieraus und aus dem Winkel der gemeinsamen

*) Hausmann Handb. d. Mineral. Thl. II. p. 114. 115.

Grundfläche (hier des regulären Sechsecks) lassen sich dann bekanntlich nach Sätzen der sphärischen Trigonometrie, die sphärischen Winkel, und ferner durch einfache Rechnung das Axenverhältniss leicht finden.

Um möglichst die unvermeidlichen Beobachtungsfehler zu compensiren, wurden sowohl alle drei Winkel des Dreiecks gemessen, als auch aus wenigstens zwanzig Messungen das arithmetische Mittel genommen. Ich will hier nur noch bemerken, dass die bei den verschiedenen Messungen gefundenen Winkel nur unbedeutende Abweichungen zeigten, was zugleich als Controle dienen kann für die mögliche Schärfe der Bestimmungen.

Auf diese Weise ergab sich aus zwanzig Messungen der ebenen Dreieckswinkel:

67°,24′ für jeden Basiswinkel, hieraus ergiebt sich der Winkel an der Spitze zu 45°,12′. Die Messung hatte ergeben 45°8′15″.

Aus diesen Daten berechnet sich der sphärische Grundkantenwinkel zu 87°14′18″, demnach ist der Winkel, den die Endflächen mit den Seitenflächen bei dieser Form machen, 136°22′51″, und der Winkel, den diese Seitenflächen mit den vertikalen Flächen des (E.) Prisma bilden, 133°37′99″

Aus diesen Messungen wird es wahrscheinlich, dass die vorhergehende Form als Primärform angenommen werden muss.

Ein zweiter Krystall, den man schon auf den ersten

Blick als einem andern Axenverhältnisse angehörig betrachten musste, gab bei einer damit vorgenommenen Messung: für den ebenen Basiswinkel der Seitenflächen 74°59′ (Mittel aus fünfundzwanzig Messungen), ferner für den Winkel an der Spitze 29°57′. Die Rechnung ergiebt 30°2′. Hieraus folgt für den sphärischen Grundkantenwinkel 124°37′4″; und für den Winkel, den die Seitenflächen mit einander bilden: 127°26′, also für den Winkel den eben diese Seitenflächen mit den Endflächen des Prisma machen 152°18′32″; so wie für die Neigung der Endflächen gegen die Seitenflächen 117°41′28″.

Hiernach kommt das Axenverhältniss 1 : 2 dieser Form ohne Zweifel zu.

Ausser diesen hier näherbestimmten Pyramiden, finden sich noch andere, die jedoch nur in sehr schmalen Combinationsflächen sichtbar waren, und deshalb wegen der unbedeutenden Grösse der Krystallindividuen nicht gemessen werden konnten.

Von allen beobachteten Formen finden sich die oben beschriebenen am ausgezeichnetsten ausgebildet; und wiederum die Primärform, wie dies zu erwarten, gewöhnlich mit noch vollkommnern Flächen als die durch die $AE\frac{1}{2}$ Flächen *) gebildete. Beide Formen fanden sich meist an ein und demselben Individuo vereinigt, wo dann die Flächen $AE\frac{1}{2}$ noch eine sehr scharf ausgeprägte Rei-

*) Siehe Hausmann Handb. d. Mineralog.

felung wahrnehmen liess; paralel den Grundkanten. Bei einigen Formen waren auch die Endflächen recht deutlich zu erkennen.

Ich muss hier eines Umstandes noch Erwähnung thun, der mir einige Beachtung zu verdienen scheint. Bei dem krystallisirten Schwefelkadmium, wie es sich in der Natur findet, zeigt sich die Erscheinung des Hemimorphismus in sehr ausgezeichnetem Grade *), wohingegen bei den Krystallen, wie ich sie auf künstlichem Wege erhielt, sich nichts derartiges wahrnehmen liess. Die Flächen waren hier an beiden Enden vollkommen gleichmässig ausgebildet. Zuweilen bemerkt man jedoch, dass einige Flächen sich auf Kosten der andern bedeutend vergrössert fanden, wodurch die Krystalle wie dieses bei Formen des monotrimetrischen **) Krystallisationssystems nicht selten der Fall zu sein pflegt, ein verzognes Ansehn erhielten.

Ferner ist es ein beachtenswerther Umstand, dass bei dem künstlich dargestellten Greenockit sich nicht allein diese holoedrischen Formen zeigen wie bei dem natürlichen Mineral, sondern hier fanden sich auch noch verschiedene hemiedrische Gestalten.

Leider liessen sich diese nicht näher bestimmen, da wegen der mikroskopischen Beschaffenheit der Krystalle

---

*) Breithaupt, Pogg. Ann. LI, 515.

**) Hexagonalen, Naum.

eine Messung mit dem Reflexionsgoniometer nicht vorgenommen werden komte.

Unter den hemiedrischen Formen waren aber vorzüglich ausgezeichnet: Pyramiden mit einer dreiflächigen Zuspitzung der Endecken, bewirkt durch eine rhomboedrische Ausbildung der abwechselnden Flächen des Bipyramidaldodekaeders, ferner solche Formen deren untere Hälfte ein sehr spitzes Rhomboeder zeigte, wohingegen die obere Hälfte von einem regulären Prisma gebildet wurde, wodurch die Krystalle ein scepterartiges Ansehn erhielten; auch reine sehr spitze Prismatoide waren sehr deutlich wahrzunehmen, dann zeigten sich ferner verschiedene Bipyramoide *), mit einer Zuspitzung ihrer Endecken.

Fast bei allen im Vorhergehenden aufgeführten Formen findet sich bei einzelnen Krystallindividuen eine Erscheinung, die bis jetzt hauptsächlich bei künstlichen Bildungen beobachtet wurde, und worauf Hausmann schon mehrfach in einigen sehr interessanten Abhandlungen die Aufmerksamkeit gelenkt hat **).

Ich meine hier die Eigenthümlichkeit, dass an einigen Krystallen die Kanten und Ecken oft mit grosser Schärfe ausgebildet sind, während der mittlere Theil der

*) Scalenoeder Naum.

**) Comment. de usu exper. met. ad disquisit. geol. adj. Comment. Soc. Reg. scient. Gott. rec. Vol. VIII, 141.

Flächen, gleichsam die Fällung, ein zerfressenes unzusammenhängendes Ansehn hat, welche Erscheinung in der Natur unter andern oft auch an dem Bergkrystall recht ausgezeichnet wahrzunehmen ist. Gleich wie bei diesem, so war auch bei dem Greenockit dieser Mangel oft so weit vorgeschritten, dass dadurch die Krystalle als Zwillinge erschienen, indem sich mehrere einzelne Individuen, mit ihren Pyramidenflächen aneinander gelagert, vereinigten zu einem grössern Krystall.

Ausser dem im Vorhergehenden mitgetheilten Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem Schwefelkadmium, wurde von mir noch der Weg versucht, auf dem es Durocher*) gelungen war mehrere natürlich vorkommende Schwefelverbindungen krystallisirt zu erhalten. Das Verfahren bestand kurz in Folgendem:

Ueber krystallisirtes Chlorkadmium wurde in einer schwer schmelzbaren Glasröhre ein Strom von troknem Schwefelwasserstoff geleitet, während die Röhre einer möglichst hohen Temperatur ausgesetzt blieb. Da die Chlorverbindung des Kadmiums bei höherer Temperatur flüchtig ist, so musste der Wahrscheinlichkeit nach so das Kadmiumsulfuret krystallisirt zu erhalten sein; und in der That hatten sich auch auf diesem Wege im Ganzen recht deutliche Krystalle gebildet, allein ihre Grösse

*) Compt. rend. XXXII. 823.

war zu gering, um eine Messung damit vornehmen zu können. Die Formen waren meist (B) Prismen mit sechsflächiger Zuspitzung.

Auf keinem der beiden hier angegebenen Wege war es möglich die Zinkblende krystallisirt zu erhalten; immer entstand ein bräunliches Pulver, welches selbst bei sehr starker Vergrösserung nichts von Krystallisation wahrnehmen liess.

Nicht immer gelingt es durch Schmelzen von Kadmium mit Schwefel und einem kohlensauren Alkali das Schwefelkadmium in Krystallen zu erhalten. Es kommt hier vorzüglich sowohl darauf an, dass die Temperatur während der Schmelzung nicht zu hoch sei, sowie auch, dass nicht durch Zusatz von Kohlenpulver zu dem Gemenge die Bildung von unterschwefligsaurem Alkali verhindert werde. Versäumt man diese Vorsichtsmassregeln so erhält man ein Kadmiumsulfuret, welches eine von der vorhin beschriebenen wesentlich abweichende Form besitzt. Es bilden sich nämlich dann breite, gelbe durchscheinende, glimmerartige Blättchen, welche sich in sehr zarte Lamellen spalten lassen. Ich erhielt solche Blätter welche durch zufällige Beimengung von Eisen in der Farbe verschieden nüancirt waren, von einer schön granatrothen bis zur reinsten gelben Färbung.

Verhalten des schwefelsauren Kadmiumoxyds in Wasserstoffgas.

Der Umstand, dass sich aus dem trocknen schwefelsauren Zinkoxyde bei der Behandlung mit Wasserstoffgas in der Hitze das Oxysulfuret dieses Metalles bildet, veranlasste mich zu untersuchen, wie sich dagegen das entsprechende Kadmiumsalz unter gleichen Umständen verhalte.

Hierzu wurde trocknes schwefelsaures Kadmiumoxyd, (auf dieselbe Weise wie dies bei der Darstellung von krystallisirtem Schwefelkadmium mit der Chlorverbindung dieses Metalls geschehen), in einer Glasröhre einer starken Rothgluth ausgesetzt, während trocknes Wasserstoffgas darüber geleitet wurde.

Hierbei zeigte sich nun, dass sich das Kadmium wesentlich von dem Zink verschieden verhielt, indem sich bei ihm kein Oxysulfuret, sondern reines Schwefelkadmium bildete, während zugleich ein Theil des Metalls regulinisch ausgeschieden wurde. Das regulinische Kadmium bildete auch hier kleine Tropfen, welche mit glänzenden Facetten umgeben waren.

Versuche über einige Ammonium-Doppelsalze des Kadmiums.

Wie bekannt erhält man, wenn Kadmium in Salzsäure gelöst und kaustisches Ammoniak zugesetzt wird, an-

fangs einen Niederschlag, welcher reines Kadmiumoxydhydrat ist und sich im Ueberschuss von Ammoniak wieder zu einer klaren Flüssigkeit löst, aus welcher Lösung sich in dem Maasse wie das Ammoniak verdunstet Krystallkrusten absetzen. Dieselbe krystallinische Verbindung bildet sich nun aber auch wie ich gefunden habe, wenn man, statt das Ammoniak an der Luft verdunsten zu lassen, dasselbe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure sättigt. Es fällt dann ein feines Pulver nieder, welches sich sehr leicht absetzt, und unter dem Mikroskop in kleinen, scharf ausgebildeten Octaedern erscheint, die dem isometrischen Krystallisationssysteme anzugehören scheinen.

Diese Verbindung lässt sich leicht und vollkommen auswaschen, da sie in kaltem Wasser äusserst schwer löslich ist. Kalilauge damit in Berührung gebracht, verursacht alsbald einen deutlichen ammoniakalischen Geruch, selbst auch dann wenn diese ziemlich verdünnt ist und man die Temperatur nicht steigert. Auf Platinblech erhitzt schmilzt diese Doppelverbindung schon bei nicht sehr hoher Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer blättrigen krystallinischen Masse erstarrt. Während des Schmelzens verflüchtigt sich ein Theil der Verbindung, und es lässt sich dieselbe nach länger fortgesetztem Erwärmen ohne Rückstand sublimiren. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre vor, so zeigen sich im Wesentlichen

dieselben Erscheinungen. Das Salz ist vollkommen wasserfrei.

1,065 grm., welche einer Analyse unterworfen wurden, lieferten:

Cd	0,413	38,81
Cl	0,267	25,06
	0,680	63,87
NH^3	0,385	36,13
	1,065	100,00

Hiernach wäre für diese Verbindung die Formel $3NH^3 + CdCl$ anzunehmen, deren berechnete proc. Zusammensetzung sein würde:

39,21 Cd
24,94 Cl
35,85 NH^3

Bei dem Zink bildet sich diese Verbindung nicht, ebensowenig hat die folgende mit der entsprechenden Zinkverbindung in ihrem äussern Verhalten einige Aehnlichkeit.

Das Doppelsalz, von dem hier die Rede ist, entsteht nämlich auf folgende Weise. Ganz so wie im Vorhergehenden angegeben, wird auch hier zur Darstellung dieses Salzes, die salzsaure Kadmiumlösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, bis zur vollständigen Lösung des im Anfange entstandenen Niederschlages. Leitet man nun in die Lösung reine, kohlensäurefreie schweflige Säure, so entsteht nach und nach, in dem Maasse

wie das überschüssige Ammoniak gesättigt wird, ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich ebenso wie der vorige leicht und vollkommen absetzt. War überschüssige schweflige Säure zugegen, so wird gewöhnlich ein Theil der Verbindung gelöst, der sich aber beim Kochen der Lösung fast augenblicklich wieder ausscheidet. Ist die Lösung neutral, so befindet sich in ihr nicht die kleinste Spur Kadmium, indem selbst durch die feinern Reagentien auf Kadmium, wie durch Schwefelwasserstoff, keine Trübung entsteht.

Der krystallinische Niederschlag unterscheidet sich von dem im Vorhergehenden beschriebenen nicht wesentlich, in reinem Wasser ist er noch schwerer löslich als jener, und selbst bei gelindem Kochen vermag dieses kaum eine Spur davon zu lösen. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskope ebenfalls sehr scharf ausgebildet, jedoch konnten hier nicht wie bei jener Verbindung reguläre Octaeder bemerkt werden, sondern sämmtliche Formen erschienen als rhombische Prismen.

Behandelt man das Salz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich, wie zu erwarten war, reichlich schweflige Säure, sowie anderseits auch hier Kalilauge leicht und schon in der Kälte Ammoniak frei macht.

An der Luft erhitzt giebt dasselbe schwefligsaures Ammoniak aus, während ein Gemenge von Kadmiumoxyd und schwefelsaurem Kadmiumoxyd zurückbleibt.

Zwei Analysen, bei denen nur das Kadmiumoxyd und die schweflige Säure als Schwefelsäure bestimmt wurden, gaben folgende procentische Zusammensetzung:

$\dot{C}d$	41,87	41,56.
$\ddot{S}$	42,05	41,89.
	83,92	83,45.
$\dot{N}H^3\dot{H}$	16,08	16,55.
	100,00	100,00.

Hiernach ist die Verbindung ein Doppelsalz von schwefligsaurem Kadmiumoxyd mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{C}d\ddot{S}$, nach welcher es in 100 Th. enthalten muss:

$\dot{C}d$	41,48.
$\ddot{S}$	41,63.
$\dot{N}H^4$	16,89.
	100,00.

Es lag nahe das abweichende Löslichkeitsverhalten dieses Salzes gegen das von dem entsprechenden Zinksalze als Trennungsmittel beider Metalle von einander zu benutzen. Hierüber von mir angestellte Versuche gaben jedoch keineswegs Resultate, die der Erwartung entsprachen. Denn während jene Verbindung für sich in Wasser so schwerlöslich ist, zeigt sie bei Gegenwart von Zinksalz nicht mehr denselben Grad von Unlöslichkeit und scheint daher nicht als scharfes Trennungsmittel anwendbar zu sein.

Versuche über das Cyankadmium.

Die Verbindung des Cyans mit dem Kadmium ist nicht wie das Cyanzink in Wasser unlöslich, weshalb man erwarten sollte, dass nach Zusatz von Cyankalium zu einer Kadmiumlösung in dieser kein Niederschlag von Cyankadmium entstehn könne. Auch bemerkt Rammelsberg*), der das Cyankadmium durch Auflösen von frisch gefälltem Kadmiumoxydhydrat in Blausäure darstellte und untersuchte, dass es ihm nie gelungen sey, durch reines Cyankalium in einer Lösung des Kadmiums (wobei essigsaures und schwefelsaures Kadmiumoxyd angewandt wurde) einen Niederschlag zu erzeugen; die Flüssigkeit bleibe selbst nach längerer Zeit noch vollkommen klar. Ein schwacher gelblich weisser Niederschlag, welcher erfolgte, wenn man Cyankalium zu der Auflösung eines Kadmiumsalzes mischte, entstand fast immer nur dann wenn letzteres durch Glühen von Kaliumeisencyanür dargestellt worden war, und Rammelsberg glaubt als Grund dieser schwachen Fällung eine kleine Menge dieses Salzes annehmen zu müssen, da das erhaltene Pracipitat immer einen beträchtlichen Gehalt an Cyaneisen zeigte; ferner war der erhaltene Niederschlag in überschüssigem Cyankalium vollkommen unlöslich.

Anderseits erhielt Wittstein in einer schwefelsauren

*) Pogg. Ann. d. Ph. u. Ch. Band XXXVIII, p. 364.

Kadmiumlösung, durch Cyankalium einen starken weissen Niederschlag; denselben erhielt auch L. Gmelin *).

Um diese scheinbar sich widersprechenden Thatsachen aufzuklären, wurde von mir reines in Wasser gelöstes Cyankalium **) vorsichtig zu einer möglichst neutralen, nicht zu verdünnten Lösung von Chlorkadmium gesetzt, worauf sofort ein weisser stark voluminöser Niederschlag entstand, welcher sich in überschüssigem Cyankalium leicht und vollständig löste. Das entstandene Präcipitat wurde abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. So erhalten bildete er eine pulverförmige amorphe Masse. An der Luft ist er vollkommen unveränderlich; bei Luftzutritt erhitzt wird derselbe zuerst braun und dann schwarz, indem sich ein brauner Anflug von Kadmiumoxyd bildet. In der Glasröhre erhitzt giebt die Verbindung kein Wasser aus, auch zeigte sich hier kein Kadmiumoxyd, sondern ein metallischer Kadmiumspiegel bedeckte den untern Theil der Röhre. Chlorwasserstoffsäure löst dieselbe sogleich auf unter Entwickelung von Blausäure.

Zu einer Analyse, wobei nur der Kadmiumgehalt der Verbindung bestimmt wurde, nahm ich 0,383 grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz. Hierin wurden gefunden:

---

*) C. Gmelin Hndb. d. Ch. 4. Aufl. Bnd IV. p. 340 (Anm).

**) Hierzu wurde Kalihydrat in Alkohol gelöst und mit Blausäure übersättigt, das ausgeschiedene Salz schnell abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und gleich in kaltem Wasser gelöst.

Cd 0,261. also Cy 0,122. in 100 Theilen:

Cd	68,1.
Cy	31,9.
	100,0.

Es entspricht dieses der Zusammensetzung von reinem Cyankadmium (CdCy). Dessen berechnete Zusammensetzung in 100 Theilen ist:

Cd	67,870.
Cy	32,130.
	100,000.

Die hier untersuchte Verbindung war somit von derselben Zusammensetzung wie das von Rammelsberg analysirte, krystallisirte Cyankadmium. Es bleibt hier noch zu bemerken übrig, dass nur dann in Lösungen von Kadmiumsalzen eine Fällung entsteht, wenn diese nicht zu verdünnt und möglichst neutral sind; eine kleine Menge freier Säure ist im Stande zu bewirken, dass kein Niederschlag entsteht.

Versuche über Kadmium-Kupfercyanüre.

1. Kadmium-Kupfercyanür, $2CdCy + Cu^2Cy$. Uebergiesst man frisch gefälltes Kadmiumoxydhydrat mit Blausäure, so dass letztere bedeutend im Ueberschuss vorhanden ist, so löst sich nichts destoweniger das Kadmiumoxydhydrat nur sehr schwer. Setzt man jedoch zu der, Kadmiumoxydhydrat ungelöst enthaltenden Blausäure

frisch gefälltes kohlensaures Kupferoxydhydrat, so beginnt alsbald eine sehr stürmische Entwicklung von Kohlensäure und reinem Cyangas und es löst sich nun in dem Verhältnisse wie man mit dem Zusatze von kohlens. Kupferoxydhyrat fortfährt, das Kadmiumoxyd auf. Hört man mit jenem Zusatze auf, ehe noch das Kadmiumoxyd vollständig gelöst ist, so erhält man in der Lösung einen Rückstand von einer lavendelblauen Farbe; von diesem löst sich in kochendem Wasser ein Theil auf, während reines Kadmiumoxyd zurückbleibt, die Lösung trübt sich aber sehr schnell und es scheidet sich aus ihr eine zähe milchige Substanz aus, die nach dem Erkalten vollkommen krystallinisch wird, und ein Gemenge von zwei verschiedenen Salzen zu sein scheint.

Fügt man hingegen soviel kohlensaures Kupferoxydhydrat hinzu, bis alles Kadmiumoxydhydrat gelöst ist, so erscheint die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos, in der Kälte beginnt dieselbe nach einiger Zeit eine schwach rosenrothe Färbung anzunehmen, welche von nun an schnell an Intensität zunimmt, bis sie schön purpurroth geworden ist; sie bleibt dabei vollkommen klar. Schneller geht diese Umwandlung der Farbe bei einer schwachen Erwärmung (20—25° C.) vor sich.

Aus der schön rothen Lösung setzen sich nach kurzer Zeit, wenn man dieselbe (bei 100° C.) etwas concentrirt hat, scharf ausgebildete Krystalle, von einer

schmutzig braunrothen Farbe ab; die Mutterlauge giebt nach dem Eindampfen noch eine geringe Menge davon.

Die Krystalle, welche sich anfangs ausgeschieden haben, sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich; versucht man es aber sie aus wenigem kochendem Wasser umzukrystallisiren, so beginnt sich wieder aus der klaren rosenfarbnen Lösung eine klebrige zähe Masse auszuscheiden von öliger Beschaffenheit, jedoch von einer reinern schön rothen Farbe. Diese Substanz erstarrt, längere Zeit sich selbst überlassen ebenfalls zu einem Haufwerk von Krystallen, welche man jedoch, um sie vollkommen rein und scharf ausgebildet zu erhalten, noch einmal aus vielem kochenden Wasser umkrystallisiren muss.

So dargestellt und gereinigt bildet die Verbindung sehr schöne und scharf ausgebildete Krystalle, von denen die grössern, rosenrothen, sich an die Wände des Krystallisirgefässes ansetzen; sie besitzen einen ausgezeichneten glasartigen Glanz, ihre Form ist eine schiefe und geschoben vierseitige Säule, gewöhnlich mit einer ungleichwinklichen Zuschärfung zweier gegenüberliegender Endkanten, demnach die Krystalle dem klinorhombischen Systeme anzugehören scheinen. Selten wurden die Krystalle einzeln angetroffen, meist waren sie kreuzweise gruppirt. Hierdurch erhielten die kleinern Krystalle ein in einander verwobnes Ansehen, von einem schönen Seidenglanze.

An der Luft, so wie selbst bei einer Temperatur

zwischen 100—150° C. vollkommen unveränderlich, beginnen sie, sich bei einer höhern Temperatur zu trüben und erhalten ein opakes Ansehen, ohne ihre Form zu verlieren. Steigert man die Erwärmung noch mehr, so schmelzen sie zu einer braunen Flüssigkeit und von jetzt an tritt eine schnelle Zersetzung ein, man bemerkt den charakteristischen Blausäure-Geruch, ein Theil des Kadmiums verflüchtigt sich, während eine braune, aufgeblähte Masse zurückbleibt, in welcher sich Kupfer und Kadmium nachweisen lassen.

Aus der Lösung der neuen Verbindung fällt Schwefelwasserstoff nur reines, fein vertheiltes Schwefelkadmium. Chlorwasserstoffsäure fällt Kupfercyanür, unter Entwicklung von Blausäure. In concentrirter Salzsäure sind die Krystalle nur in der Wärme ganz löslich, Wasser bewirkt darin eine weisse Trübung, Kali fällt nur einen Theil des Kupfers als Oxydhydrat, so wie denn überhaupt diese Verbindung selbst durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure nur äusserst schwer zu zerstören ist. Wässriges Ammoniak löst das Salz selbst beim Kochen nicht, ebensowenig Ammoniaksalze; concentrirte Kalilauge wirkt ebenfalls nicht darauf ein. Leitet man über die in Wasser aufgerührten Krystalle Chlorgas, so färben sie sich schön zeisiggrün, welche Farbe jedoch bei längerm Einfluss der athmosphärischen Luft darauf bald wieder verschwindet, worauf sich dann wieder die frühere rothe Farbe zeigt.

Eine wässrige Kupfervitriollösung bewirkt eine grüngelbe Fällung, welche sich in einem Ueberschuss von Kupfervitriol zum Theil wieder mit einer schön grünen Farbe löst. Durch Kochen der Lösung mit überschüssigem schwefelsaurem Kupferoxyd scheiden sich grünweisse Flocken aus. Eisenchlorid verursacht einen braunrothen Niederschlag, von der Farbe des Eisenoxydhydrats, ebenfalls im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit auflöslich, und sich beim Kochen wieder mit derselben Farbe ausscheidend. Salpetersaures Kobaldoxydul bewirkt einen braungelben, permanenten Niederschlag, ebenso verhält sich der durch neutrales essigsaures Bleioxyd verursachte weisse Niederschlag. Durch Sublimatlösung entsteht ein weisser, ebenfalls im Ueberschuss von Quecksilberchlorid löslicher Niederschlag. Ein Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul hat eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber zur Folge.

Zur Analyse wurde eine bestimmte Quantität der lufttrocknen Krystalle fein zerrieben und gewogen, bei 100° C. getrocknet und wieder gewogen, wobei kein Gewichtsverlust wahrzunehmen war.

Die Verbindung wurde sehr innig mit Salpeter gemengt, in einem Porzellantiegel so lange geschmolzen, bis sie eine gleichmässige schwarze Farbe angenommen hatte. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Tiegels auf einem Filter ausgewaschen, die zurückbleibenden

Oxyde nach dem Glühen gewogen, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, mit soviel Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst war, dann bis zum Verschwinden der blauen Farbe der Lösung reines Cyankalium hinzugesetzt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Kadmium als Schwefelmetall gefällt, abfiltrirt, der Niederschlag noch feucht in Chlorwasserstoffsäure gelöst; mit kohlensaurem Natron das Kadmiumoxyd gefällt und nach dem Glühen als Oxyd bestimmt.

Aus drei Analysen ergab sich für die proc. Zusammensetzung dieser Verbindung der Gehalt an Metallen zu:

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.	Nr. IV. *)
Cd	45.900.	45.20.	45.45.	45.51.
Cu	24.399.	24.62.	24.51.	24.51.
Cy	29.701.	30.18.	30.04.	29.98.
	100.000.	100.00.	100.00.	100.00.

Hieraus kann die Formel

$$2CdCy + Cu^2Cy$$

abgeleitet werden, nach welcher die Verbindung enthalten muss:

Cd	44.1.
Cu	25.0.
Cy	30.9.
	100.0.

2. Kadmium-Kupfercyanid, $2CdCy + CuCy$. Eine von der vorhergehenden Verbindung sowohl durch die

*) Das arithmet. Mittel aus den drei Analysen.

Art ihrer Entstehung als durch die chemische Zusammensetzung und das äussere Verhalten wesentlich verschiedene Cyandverbindung ist die folgende, welche entsteht wenn Kadmiumoxydhydrat neben Kupferoxydhydrat in Blausäure gelöst wird. Lässt man die farblose Lösung an der Luft ohne Einwirkung von Wärme langsam verdunsten, so setzen sich nach einiger Zeit schöne farblose, schiefe und geschobne vierseitige Prismen ab, welche einen lebhaften Glanz besitzen. Bis auf 100° C. erhitzt verlieren sie 18.4 p. C. an Gewicht und zerfallen sofort zu einem sehr feinen Krystallmehl, welches nichts von Krystallisation mehr erkennen lässt. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre vor, so bemerkt man ausser einem sehr entschiedenen Blausäuregeruch, an den Wänden der Röhre einen nicht unbedeutenden Wasseranflug. Geht man in der Erwärmung noch weiter, so verflüchtigt sich ein Theil des Kadmiums, und als Rückstand bleibt endlich eine dunkelgelbbraune amorphe Substanz. Dieses Salz unterscheidet sich von dem vorhergehenden also schon durch die äusserst geringe Beständigkeit, indem es bei einer gelinden Erwärmung fast augenblicklich zerfällt.

Von Säuren wird dieses Salz ebenso wie jenes leicht zersetzt.

In ihrem Verhalten gegen Metallsalze weichen beide Verbindungen nicht wesentlich von einander ab.

Sowohl das rothe wie das weisse Salz besitzen eine

deutlich alkalische Beschaffenheit, und einen eigenthümlichen metallischen, hintennach im Schlunde kratzenden Geschmack.

Die Analyse welche hier auf dieselbe Weise ausgeführt wurde, wie die vorige, gab:

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.	Nr. IV.*)
Cd	49.57.	50.08.	50.38.	50.01.
Cu	14.05.	14.13.	14.02.	14.07.
Cy	36.38.	37.79.	35.60.	36.92.
	100.00.	100.00.	100.00.	100.67.

Dies entspricht der Formel

$$2Cd\,Cy + Cu\,Cy$$

nach welcher das Salz enthalten muss:

Cd	50.429.
Cu	13.872.
Cy	35.699.
	100.000.

Versuche über Quecksilber-Kadmiumcyanüre.

Wird Kadmiumoxydhydrat und Quecksilberoxyd zusammen in Blausäure gelöst, so erhält man ein Salz welches luftbeständige Krystalle bildet, die ein weisses undurchsichtiges Aussehen haben, und dem krystallisirten Quecksilbercyanid sehr ähnlich sind. Sie bilden rechtwinkliche vierseitige Prismen mit einer scharfen Reife-

*) Arithmet. Mittel aus den drei Analysen.

lung parallel der Hauptaxe. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser, stark erwärmt verknistern dieselben zuerst, werden dann vollständig zersetzt, wobei sich zugleich alles Quecksilber als solches verflüchtigt, sowie auch ein Theil des Kadmiums.

Das Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich, von verdünnten Säuren wird es vollständig zersetzt. Sehr concentrirte Kalilauge zersetzt die Verbindung beim Kochen und scheidet metallisches Quecksilber aus. Schweflige Säure bewirkt anfangs in der Lösung eine schwache Trübung, welche in der Wärme schnell zunimmt, indem sich eine weisse, flockige, voluminöse Masse ausscheidet. Viele schwere Metallsalze zeigen, im Gegensatz zu den früher besprochenen Verbindungen, das abweichende Verhalten, dass die meisten hierin keine Fällung verursachen. Ein anfangs weisser, nach einiger Zeit grau werdender Niederschlag, der ein Gemenge von Calomel mit metallischem Quecksilber ist, entsteht auf Zusatz von Zinnchlorür. In salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt die Lösung des Salzes eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Schwefelsaures Kupferoxyd, Eisenchlorid, salpetersaures Kobaldoxydul und Sublimatlösung gehören zu den Metallsalzen welche keine Fällung bewirken.

Zur Analyse wurden 0.447 grm. bei 100° C. getrockneter Krystalle in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und Kadmium sowohl wie Quecksilber durch Schwefelwasser-

stoffgas gefüllt, die abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschläge auf einem bei 100° C. gewogenen Filter getrocknet, dann gewogen, das Filter für sich eingeäschert, mit Salpeter innig gemengt, geglüht und so das Kadmium als Oxyd und aus dem Verlust das Quecksilber bestimmt. Auf diese Weise wurden gefunden:

Cd	19.47.
Hg	56.09.
Cy	24.44.
	100.00.

entsprechend der Formel

$$2\,Cd\,Cy + 3\,Hg\,Cy.$$

Die berechnete proc. Zusammensetzung ist:

Cd	20.4.
Hg	55.2.
Cy	24.4.
	100.0.

Versuch zur Darstellung des Kadmiumäthyls.

Das interressante Verhalten, welches mehrere Metalle zeigen, wenn man sie in fein vertheiltem Zustande, unter einem hohen Drucke bei erhöhter Temperatur auf Jodäthyl einwirken lässt, veranlasste mich einen Versuch über das Verhalten des Kadmiums unter ähnlichen Verhältnissen anzustellen. Hierzu wurde eine starke Glasröhre von ungefähr sechs Millimeter innerer Weite, an

ihrem untern Ende möglichst gleichmässig zugeschmolzen, und an ihrem obern Ende zu einer Art Trichter ausgezogen. In die so zubereitete Röhre wurde nun bis auf ein Drittel (50 Millimeter) ihrer Länge, sehr fein granulirtes metallisches Kadmium gebracht, hierzu soviel entwässertes Jodäthyl, dass ungefähr die Röhre bis zu $\frac{2}{3}$ gefüllt war, dann diese auch an dem obern Ende gleichmässig zugeschmolzen und nun in einem Oelbade einer Temperatur zwischen 120 und 150° C. ausgesetzt. Schon nach der kurzen Zeit von zwei Stunden konnte man bemerken, wie eine entschiedene und kräftige Einwirkung stattgefunden hatte. Hierauf wurde die Röhre in dem Oelbade sehr langsam erkalten gelassen.

Bei einer nähern Besichtigung zeigte sich die Röhre ganz erfüllt von gelblich weissen, seidenglänzenden Krystallblättern, ganz vom Ansehen des Jodkadmiums. Die Flüssigkeit schien vollständig verschwunden. Als aber die Röhre mit ihrem leeren Ende nach unten einer Temperatur von 0° C. ausgesetzt wurde, sammelte sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit darin an, welche selbst bei stärkerer Abkühlung nicht mehr zunahm. Die Flüssigkeit, deren Volum ungefähr 1. C. Cm. betragen mochte, war farblos, wasserklar, besass ein starkes Lichtbrechungsvermögen und eine sehr bedeutende Flüchtigkeit, wie leicht daraus zu ersehen war, dass sie, trotz des sehr bedeutenden Druckes welcher sich in der Röhre befinden musste, bei einer Erwärmung durch die Hand in

ein lebhaftes Kochen gerieth und bei der Wärme der umgebenden Atmosphäre nach einiger Zeit wieder vollständig verschwand.

Die Röhre wurde nun, nachdem sie vorher wieder stark abgekühlt war, an dem zur Spitze ausgezogenen Ende abgeschnitten. Hierbei drang augenblicklich mit sehr grosser Heftigkeit ein Gas aus, welches sich leicht anzünden liess und mit leuchtender Flamme brannte, welche weder durch beigemengte Joddämpfe violett gefärbt war, noch an einer kalten Fläche Kadmiumoxyd absetzte. Nachdem dies Gas entwichen war wurde der Inhalt der Röhre mit absolutem Alkohol ausgespült, wobei abermals eine lebhafte Gasentwicklung stattfand. Von dem Gemenge des trocknen Inhaltes der Röhre mit dem Alkohol wurde das überschüssige Jodäthyl abdestilirt, dann die alkoholische Lösung von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt und zur Krystallisation gebracht. Der auf dem Filter zurückgebliebene, in Alkohol unlösliche Rückstand, bestand aus einem sehr feinkörnigen lockern weissen Pulver, welches mit Salpetersäure übergossen Jod ausgab und sich wie basisches Jodkadmium verhielt. Die oben erwähnte alkoholische Lösung krystallisirte nur sehr schwer und setzte dann krystallinische glimmerartige Blättchen von Jodkadmium ab, das nichts Organisches enthielt.

Aus diesem Versuch scheint hervorzugehen, dass das Kadmium, gleich wie es Frankland bereits von dem Zink gezeigt hat, unter diesen Umständen das Jodäthyl zersetzt und daraus den gasförmigen, bei 3 Atmosphären condendirbaren Körper abscheidet, den Frankland für das isolirte Aethyl hält, da er nach seiner Analyse dessen Zusammensetzung hat.

Seinem lieben Freund
S. S. Garrigu
g. f. Ec.

17.

Ueber

DIE PALLADAMINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

Hugo Müller.

Göttingen

gedruckt in der Universitatsbuchdruckerei von E. A. Huth.

1853.

[redacted]

Das Palladium bildet als Chlorür mit dem Ammoniak zwei Verbindungen, eine rothe und eine gelbe, die so eigenthümlich sind, dass sie schon längst als characteristische Unterscheidungs- und Trennungs-Mittel für dieses Metall angewendet werden. Auch haben sich die Chemiker schon vielfach mit ihrer Untersuchung beschäftigt und aus den neusten Arbeiten darüber ist das auffallende Resultat hervorgegangen, dass diese beiden, in ihren äusseren Eigenschaften so verschiedenen Körper dieselben Elemente in denselben Gewichtsverhältnissen enthalten.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Wöhler habe ich mir die Aufgabe gestellt, den inneren Grund dieser Verschiedenheit und die eigentliche Natur beider Verbindungen auszumitteln. Durch die Güte des Prof. Wöhler mit einer reichlichen Menge dieses seltenen Metalles versehen, habe ich eine Reihe von Versuchen vorgenommen, welche, wie ich denke, die gestellte Frage befriedigend beantwor-

ten und deren Resultate ich in dem Folgenden mittheilen will.

Die rothe Verbindung wurde 1814 von Vauquelin entdeckt und später von Kane *), Fehling **) und von Fischer ***) näher untersucht. Sie entsteht in Form eines schön fleischrothen Niederschlags, wenn man eine mässig concentrirte Lösung von Palladiumchlorür mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak vermischt.

Nach dem Trocknen bildet sie ein aus zarten Krystallnadeln bestehendes fleisch- oder dunkelrosenrothes Pulver. Als sie sich einmal sehr allmälig abschied, erhielt ich sie in so deutlichen Krystallen, dass ich sie unter dem Mikroskop bei 200facher Vergrösserung als lange Prismen mit rechtwinklig aufgesetzter Endfläche erkennen konnte, die nach diesen Flächen spaltbar waren.

In kaltem Wasser und verdünnten Säuren ist diese Verbindung fast unlöslich. In feuchtem Zustand oder in Gegenwart von Wasserdämpfen wird sie bei 100° gelb. Im trocknen Zustand behält sie noch bei 180° ihre Farbe, wird aber bei 200° ohne allen Gewichtsverlust gelb, nur blasser wie bei Gegenwart von Wasser. In stärkerer Hitze schmilzt

---

*) Phil. Trans. R. S. Lond. 1842. P. II. 275. Berzel. Jahrb. 24. p. 231.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 31. p. 110.

***) Schweigger's Journ. 51. p. 192. Poggend. Annal. 71. p. 431.

sie und hinterlässt unter Entwicklung von Salmiak und Chlor metall. Palladium. Sie löst sich in kochendem Wasser unter Zersetzung und Zurücklassung eines geringen braunen Rückstands. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten die folgende gelbe Verbindung aus, welche auch bei Zumischung von Salz- oder Salpetersäure niederfällt, während Salmiak aufgelöst bleibt. In verdünnter heisser Salzsäure löst sie sich schnell zu Ammonium-Palladiumchlorür auf. Von stärkerer Salzsäure und Salpetersäure wird sie mit brauner Farbe aufgelöst und aus der salpetersauren Lösung fällt Ammoniak wieder die rothen Krystalle. Von Ammoniak wird sie bei längerem Erwärmen aufgelöst; aus der farblosen Lösung fällen Säuren die gelbe Verbindung.

Diese gelbe Verbindung ist von Fischer entdeckt worden, welcher fand, dass die rothe im erwärmten Ammoniak löslich ist, dass aber nun Säuren, welche das überschüssige Ammoniak wieder sättigen, nicht das rothe Salz, sondern eine neue gelbe Verbindung fällen. Später fand Fehling, dass der gelbe Körper, welcher entsteht, wenn man die rothe Modification im feuchten oder trocknen Zustand bis 200° erhitzt, dieselbe ist, welche Fischer entdeckt hatte.

Diese Verbindung lässt sich demnach auf verschiedene Weise darstellen. Fischer sättigt wässriges Palladiumchlorür mit so viel Ammoniak, dass sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder

löst und fügt dann Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, worauf sich sogleich, oder aus verdünnterer Lösung nach einiger Zeit, die Verbindung ausscheidet.

Berzelius dampft die mit Ammoniak übersättigte Palladiumchlorürlösung zur Trockne ab, worauf beim Wiederaufnehmen des Rückstandes in Wasser die gelbe Verbindung bleibt.

Die nach diesen Methoden erhaltene Verbindung ist ein aus feinen Nadeln bestehendes krystallinisches, gelbes Pulver, sehr ähnlich dem Ammonium-Platinchlorid. Bei der mikroskopischen Betrachtung fand ich, dass sie aus stark glänzenden, gelben Octaëdern besteht, allem Anschein nach dem isometrischen System angehörend. Nur wenige Octaëder waren isolirt ausgebildet, fast alle waren in der Richtung einer Axe aneinander gereiht und bildeten so nadelförmige und durch Verästelung baumförmige Aggregate.

In einer Retorte erhitzt wird das Salz zuerst grün, entwickelt etwas Ammoniak, hierauf Salzsäure und Stickgas und zuletzt Salmiak, während 50% Palladium bleiben. In kaltem Wasser ist dieses Salz fast unlöslich, von Säuren wird es nur schwierig und nur in der Wärme aufgelöst, dagegen ist es leicht löslich in kaltem Ammoniak. Die Lösung in Salpetersäure ist rothbraun und verhält sich wie die salpetersaure Lösung der rothen Verbindung. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Säuren wieder die gelbe Verbindung.

Nachdem schon früher Berzelius und Lampadius den Palladium-Gehalt des gelben Salzes übereinstimmend zu 50 Procent gefunden hatten, beschäftigte sich Fehling *) mit einer ausführlichen Untersuchung dieser beiden Verbindungen und gelangte durch wiederholte Analysen zu dem Resultat, dass beide Verbindungen, die rothe und die gelbe, einerlei quantitative Zusammensetzung haben, ausdrückbar durch die Formel:

$$PdCl + HN^3,$$

entsprechend in 800 Theilen:

Palladium . .	50,4
Chlor . . .	33,5
Stickstoff . .	13,2
Wasserstoff .	2,8

Fehling's Analysen stimmen hiermit so nahe überein, dass die kleinen Abweichungen wohl nur als unvermeidliche Beobachtungsfehler zu betrachten sind, und ich es für überflüssig erachten konnte von diesen beiden Verbindungen selbst neue Analysen zu machen.

Wichtiger schien es mir, um Aufschluss über die Verschiedenheit ihrer Zusammensetzungsweise zu erlangen, die chemischen Eigenschaften derselben näher zu studiren. Bei den zahlreichen Versuchen, die ich hierüber anstellte, war vor Allem der Umstand auffallend, dass das gelbe Salz von kaustischer Kalilauge in reichlicher Menge zu einer

*) Annalen d. Ch. u. Ph. 39. p. 110.

gelben Flüssigkeit aufgelöst wurde, ohne dass sich hierbei Ammoniak entwickelte, ja dass man diese Auflösung sogar bis zum Sieden erhitzen kann, ohne dass Ammoniak frei wird. Das rothe Salz verhielt sich eben so, jedoch sieht man, dass es dabei zuvor in das gelbe verwandelt und erst als solches aufgelöst wird.

Dieses Verhalten musste sogleich an die in neuerer Zeit entdeckten merkwürdigen basischen Körper erinnern, welche Platin und die Elemente des Ammoniaks in ihrer Zusammensetzung enthalten und Platinbasen genannt zu werden pflegen. Bei der Analogie zwischen Platin und Palladium war ohnehin mit der grössten Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, dass sich diese Verhältnisse bei dem Palladium wiederholen würden und dass die gelbe Verbindung das Salz einer solchen Palladiumbase sein könne. In der That, fasst man seine Formel näher ins Auge, so findet man leicht, dass sie, gemäss dem, was beim Platin bekannt ist, auch auf folgende Art geschrieben werden kann:

$$\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Pd}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Cl},$$

Demnach sie also die Chlorverbindung eines Ammoniums ist, in welchem das vierte Wasserstoff-Aequivalent durch 1 Aequivalent Palladium vertreten wird. Die rothe Verbindung dagegen muss vorläufig einfach als Palladiumchlorür-Ammoniak $= \mathrm{PdCl} + \mathrm{NH^3}$ betrachtet werden.

Jene Ansicht hat sich durch die in dem Folgenden beschriebenen Versuche vollkommen bestätigt. Es ist mir gelungen, das diesem Ammonium entsprechende Ammoniak, das heisst das entsprechende Ammoniumoxyd, als stark alkalische Base zu isoliren und auch die wichtigsten Sauerstoffsalze davon darzustellen. Nach der nun einmal eingeführten Benennungsweise werde ich diese Base Palladamin nennen.

I. Palladamin und seine Verbindungen.

Das Palladamin entsteht, wenn man eine Lösung von Palladium-Chlorür, -Bromür oder -Fluorür oder die von schwefelsaurem oder salpetersaurem Palladiumoxydul mit Ammoniak fällt, den entstehenden Niederschlag im Ueberschuss von Ammoniak wieder auflöst und dann mit der entsprechenden Säure sättigt. — Aus dem Chlor- und Brom-Salz fällen die Wasserstoffsäuren die Palladaminsalze in Gestalt gelber krystallinischer Niederschläge, von denen die oben beschriebene Chlorverbindung den Typus ausmacht; dagegen bleibt bei dem schwefelsauren, salpetersauren und flusssauren Salz das entstehende Palladaminsalz mit dem zugleich gebildeten Ammoniaksalz in Lösung, aus welcher jedoch das reine Salz nicht abzuscheiden ist.

Die Base kann auf zweierlei Weise isolirt erhalten werden, entweder dadurch, dass man die

gelbe Chlorverbindung mit Wasser anrührt und mit Silberoxyd vermischt, oder dadurch, dass man die Lösung des schwefelsauren Salzes durch Barythydrat zerlegt.

In beiden Fällen erhält man eine geruchlose, schwach gelb gefärbte Lösung, die stark alkalisch reagirt, herb alkalisch schmeckt und, auf die Zunge gebracht, Unempfindlichkeit des berührten Theiles erzeugt.

Um nun das Palladamin in fester Form zu erhalten, hat man beim Abdampfen die Anwendung einer höheren Temperatur zu vermeiden und den Zutritt der Luft zu hindern. Man wendet daher am besten eine Retorte an, welche durch ein Wasserbad erwärmt wird, oder man bringt die Lösung in flachen Schalen unter die Schwefelsäureglocke.

Bei grösserer Concentration scheidet sich aus der dunkelgelb gewordenen Lösung allmählig ein Bodensatz ab, der sich immer mehr vermehrt bis endlich die ganze Flüssigkeit zu diesem festen Körper eingetrocknet ist. Die so erhaltene Masse ist unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch und scheint aus Octaedern zu bestehen. Nimmt man das Abdampfen in einer Retorte vor oder beschleunigt man dieses unter der Glocke durch warm gemachten Sand, so ist die zurückbleibende Base von brauner Farbe und amorphem harzartigem Ansehn.

Hat man die Einwirkung von kohlensäurehaltiger Luft und einer höhern Temperatur vermieden so löst sich das erhaltene Palladamin wieder fast voll-

ständig in Wasser, allein ein kleiner Rückstand bleibt stets, und dieser entwickelt mit Säuren übergossen Kohlensäure, mit Salzsäure bildet er salzsaures Palladamin und eine gelbe Lösung. Es verhält sich dieser Rückstand wie ein Gemenge von kohlens. Palladamin mit einem Palladoxyd und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Gegenwart organischer Körper dessen Bildung veranlasst. Die von diesem geringen Rückstand abfiltrirte Lösung verhält sich wie die ursprünglich erhaltene.

Trocknes Palladamin absorbirt weniger leicht Kohlensäure und hält sich in verschlossenen Gefässen unverändert.

Für sich bis wenig über 100° erhitzt zeigt es keine sichtliche Veränderung, allein in höherer Temperatur zeigt sich ein von einem Punkt ausgehendes förmliches Verglimmen, welches rasch durch die ganze Masse fortrückt und zuweilen so heftig ist, dass die Probe hinweggeschleudert wird.

Es war nicht möglich das Palladamin in so reinem Zustande und frei von Kohlensäure darzustellen, wie es für eine Analyse nöthig gewesen wäre; daher konnte eine directe Analyse nicht gemacht werden. Der Umstand jedoch, dass sich diese Base wieder mit Salzsäure vollkommen zu salzsaurem Palladamin verbindet, ist hinreichender Beweis für die Annahme, dass der beschriebene Körper das Palladamin ist und die Formel $\left.\begin{matrix}Pd\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}NO$ haben muss.

Die Lösung des Palladamins fällt aus den Kupfer- und Silbersalzen die Basen, ohne dass ein Ueberschuss die geringste Spur vom Niederschlage auflöst, wie es durch die Gegenwart auch der kleinsten Menge von Ammoniak geschehen würde. Versetzt man die Lösung von Palladamin mit etwas Salmiaklösung, so verschwindet nach einiger Zeit die gelbe Farbe des Gemisches und dieses wird farblos; erwärmt man, so riecht man deutlich Ammoniak, kocht man aber, so tritt starke Ammoniakentwicklung ein und es bildet sich das salzsaure Palladdiaminsalz, welches gelöst bleibt. Setzt man das Kochen fort bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so scheidet sich beim Erkalten gelbes krystall. salzsaures Palladaminsalz aus. Wie sich die Salmiaklösung verhält, verhalten sich auch das schwefels. Ammoniak und andere Ammoniaksalze. Es geht aus dieser merkwürdigen Reaction hervor, dass das Palladamin eine stärkere Base ist als das Ammoniak. Setzt man eine Lösung des Palladamins in einem flachen Gefässe nur kurze Zeit der Luft aus, so absorbirt sie mit solcher Schnelligkeit Kohlensäure, dass schon nach wenigen Minuten Säuren ein Aufbrausen bewirken. Auch dieses Verhalten zeigt eine wesentliche Verschiedenheit vom Ammoniak. Ein Gemisch von Alloxan und Alloxantinlösung zeigt mit der Palladaminlösung in Berührung gebracht keine Murexidreaction, sondern reducirt Palladium.

Die wässerige Lösung der Base hält sich mit

Alkohol in Berührung längere Zeit; doch scheint der Einfluss von Licht eine Veränderung zu bewirken. Kocht man aber das Gemisch, so wird das Palladamin zersetzt unter Ausscheidung von metallischem Palladium.

Erwärmt man die Lösung der Base für sich, so bemerkt man selbst bei schwachem Kochen keine Zersetzung, aber bei heftigem und länger fortgesetztem Kochen lässt sich schon durch die Entwicklung eines schwachen Ammoniakgeruchs eine Zersetzung wahrnehmen, indem sich gleichzeitig ein brauner flockiger Körper ausscheidet. Es ist wahrscheinlich, dass die Gegenwart von geringen Spuren organischer Körper diese Zersetzung bewirkt; denn bei den stark alkalischen Eigenschaften dieser Base ist es sehr wahrscheinlich, dass beim Filtriren durch Papier organische Theile aufgelöst werden. Anderntheils lässt sich selbst durch langes Kochen nicht alles Palladamin zerstören.

Kohlensaures Palladamin.

Die Lösung des Palladamins zieht, wie erwähnt, an der Luft begierig Kohlensäure an und verwandelt sich in eine krystallinische Masse.

Durch wechselseitige Zersetzung lässt sich dieses Salz darstellen, indem man entweder die gelbe Chlorverbindung mit kohlensaurem Silberoxyd oder das schwefelsaure Palladamin mit kohlensaurem Baryt zerlegt. In beiden Fällen rührt man das Palladaminsalz mit Wasser an und setzt einen klei-

nen Ueberschuss von kohlensaurem Silberoxyd oder Baryt hinzu und lässt das Gemisch vor dem Filtriren einige Zeit stehen. Das kohlensaure Palladamin geht in Lösung und färbt die überstehende Flüssigkeit goldgelb. Die Darstellung mittelst kohlensauren Silberoxyds hat den Nachtheil, dass sich ein Theil des entstehenden kohlensauren Palladaminsalzes mit dem überschüssigen kohlensauren Silberoxyd und dem Chlorsilber verbindet und von diesen durch Wasser nicht getrennt werden kann. Da jedoch die Darstellung des schwefelsauren Palladamins ebenfalls Schwierigkeiten hat, so ist immer noch die Darstellung aus dem salzsauren Salz vorzuziehen. Dampft man die erhaltene gelbe Lösung bei gelinder Temperatur ab, so erhält man bei geeigneter Concentration schön goldgelbe Octaeder, die schon mit blossem Auge zu erkennen sind. Diese Octaeder scheinen dem isometrischen Systeme anzugehören, wenigstens kann das Auge keine Unregelmässigkeiten wahrnehmen. Zuweilen scheidet sich dieses Salz bloss in Octaedersegmenten aus, die zwar ansehnlich gross, aber sehr dünn sind, so dass das Salz in glimmerartigen Schuppen erscheint.

Die Lösung dieses Salzes giebt wie die reine Base keine Murexidreaction. Das trockne Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, welche aus den Salzen von Kalk, Baryt, Quecksilberoxydul, Silberoxyd, Kupferoxyd und Eisenoxydul kohlensaure Salze fällt.

Schwefligsaures Palladamin.

Sättigt man die wässrige Lösung von Palladamin mit schwefliger Säure und dampft bei gelinder Wärme ab, so erhält man dieses Salz. Einfacher erhält man es aus dem gelben Chlorsalz. Bringt man nämlich dieses mit wässriger schwefliger Säure zusammen, so verschwindet nach kurzer Zeit der Geruch der letzteren und gleichzeitig löst sich das sonst so schwer lösliche Chlorsalz mit dunkel braungelber Farbe auf. Ebenso erwärmt sich mit Wasser befeuchtetes Chlorsalz in einem Strome von schwefliger Säure und verwandelt sich nach und nach in eine dunkelbraune Masse. Das durch Einwirkung der schwefligen Säure erhaltene Produkt löst sich in Wasser, und bei geeigneter Concentration scheiden sich zweierlei Krystalle aus, die leicht von einander getrennt werden können. Das eine Salz stellt dunkeloranggelbe Octaeder dar und ist das schwefligsaure Palladamin; das andere ist grüngelb und bildet dünne prismatische Blätter. Es ist das von Wollaston entdeckte Ammonium-Palladium-Chlorür.

Um das schwefligsaure Salz aus dem Gemische leichter abzuscheiden, kann man die Lösung mit Alkohol versetzen, bis ein gelber Niederschlag entsteht; setzt man dann noch etwas Alkohol hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit der grösste Theil des Palladaminsalzes aus. Man muss vermeiden die Lösung dieses Salzes in Berührung mit Alko-

hol zu kochen, denn es wird dadurch Palladium in metallischen Flittern ausgeschieden.

Das schwefligsaure Palladamin löst sich leicht in Wasser und entwickelt mit stärkern Säuern schweflige Säure. Mit Ammoniak verbindet es sich überaus leicht zu einem sehr beständigen, farblosen krystallinischen Salz, welches in die Reihe der unten zu erwähnenden Palladdiaminsalze gehört.

Im trocknen und reinen Zustande ist dieses Salz sehr beständig. Gegenwart von organischen Körpern bewirken leicht eine Reduction. Bis einige Grade über 100 erhitzt, hält sich dieses Salz ohne Zersetzung; in höherer Temperatur zersetzt es sich aber mit ziemlicher Heftigkeit.

Mit kohlensaurem Natron gemengt und geglüht gab es 47,8 Proc. metallisches Palladium. Nach der Formel $\dot{N}\left\{\begin{matrix}Pd\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O\ddot{S}$ müsste es 48,3 Procent enthalten.

Schwefelsaures Palladamin.

Man erhält es wie die vorgehende Verbindung durch Sättigen der reinen Base mit Schwefelsäure.

Man kann dieses Salz auch durch wechselseitige Zersetzung aus dem gelben Chlorsalz und schwefelsaurem Silberoxyd darstellen. Uebergiesst man das gelbe Salz mit einer Lösung des Silbersalzes, so zeigt sich schon in der Kälte eine Einwirkung und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Das ausge-

schiedene Chlorsilber ist auch bei dieser Operation durch etwas Palladium gelb gefärbt, was um so mehr der Fall ist, wenn höhere Temperatur angewandt wird. Ich habe nicht näher untersucht, worauf dieser Umstand beruht.

Mischt man eine Lösung von schwefelsaurem Palladoxydul mit Ammoniak, so entsteht ein brauner, nicht krystallinischer Niederschlag, der sich in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels fast vollständig wieder löst. Diese Lösung enthält Palladamin, aber mit Ammoniak verbunden als Palladdiamin an Schwefelsäure gebunden. Setzt man zu dieser Lösung Schwefelsäure, so entsteht zwar eine gelbe Färbung, aber es scheidet sich kein schwefelsaures Palladaminsalz aus, und da dieses in der Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak vermischt ist, so ist es nicht möglich, das schwefelsaure Palladamin hieraus abzuscheiden.

Dieses Salz krystallisirt in kleinen oranggelben Octaedern, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Diese Lösung giebt mit Salmiak und andern Chlorverbindungen einen Niederschlag von gelbem Chlorpalladamin.

Das trockne Salz hält sich bei 150° noch unzersetzt und verliert nichts an Gewicht, aber bis gegen 300° erhitzt, verändert es sich plötzlich und zersetzt sich mit grosser Heftigkeit, metallisches Palladium zurücklassend.

Die Analyse dieses Salzes wurde in der Weise ausgeführt, dass durch Glühen mit kohlensaurem

Natron der Palladiumgehalt, und durch Fällen der Lösung einer andern Portion mittelst salpetersauren Baryts die Schwefelsäure bestimmt wurde. Auf diese Weise wurden 44,4 Proc. Palladium und 35,1 Proc. Schwefelsäure gefunden. Nach der Formel $\dot{N}\left\{\begin{matrix}Pd\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O\ddot{S}$ muss das Salz 45,2 Palladium und 34,7 Schwefelsäure enthalten.

Salpetersaures Palladamin.

Durch wechselseitige Zersetzung von gelbem Chlorsalz mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man eine gelbe Lösung, welche sich wie salpetersaures Palladamin verhält.

Bei dem Versuche, dieses Salz in fester Form zu erhalten, zersetzte es sich, wie es denn überhaupt sehr unbeständig zu sein scheint. Der beim Eindampfen der Lösung erhaltene Rückstand zersetzte sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche mit grosser Heftigkeit.

Jod-Palladamin.

Diese Verbindung ist schon von Fehling dargestellt und als Palladiumjodür-Ammoniak beschrieben worden.

Palladiumjodür löst sich leicht und unter Wärmeentwicklung selbst in verdünntem Ammoniak zu einer blassgelben Lösung, welche, mit Jodwasserstoffsäure oder einer andern Säure versetzt, sich

plötzlich dunkel färbt und das Jodpalladamin als ein rothgelbes Pulver absetzt. Wird dieses rasch ausgewaschen, schnell zwischen Fliespapier ausgepresst und im Vacuum über warmem Sand getrocknet, so behält es diese ursprüngliche rothgelbe Farbe; bleibt es aber längere Zeit mit Feuchtigkeit in Berührung, so verwandelt es sich, nach der Beobachtung von Fehling, rasch in eine rothe Krystallmasse ohne Aenderung der Zusammensetzung. Dieselbe Veränderung geht vor sich, wenn der rothgelbe Niederschlag mit Wasser gekocht wird. Lässt man die nicht concentrirte Lösung von Palladiumjodür in Ammoniak längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so scheiden sich allmählig halb metallisch glänzende, dunkelviolette Octaeder von Jod-Palladamin aus.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem etwas mehr; kocht man die Lösung längere Zeit, so entwickelt sich eine Spur Ammoniak und die Flüssigkeit setzt beim Verdunsten einen röthlichen Körper ab, der wahrscheinlich Ammonium-Palladiumjodür ist. Kochende Salpetersäure löst die rothgelbe Verbindung unter Entwicklung von Jod zu salpetersaurem Palladoxydul auf.

Die von Fehling ausgemittelte Zusammensetzung dieses Salzes ist in vollkommener Uebereinstimmung mit der Formel:

$$N\left\{\begin{matrix}Pd\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}I$$

Brom-Palladamin.

Die Lösung von Palladiumbromür giebt mit Ammoniak versetzt einen rothen, krystallinischen Niederschlag, der die täuschendste Aehnlichkeit mit der unter den nämlichen Umständen entstehenden Chlorverbindung hat. Wie diese, besteht auch diese Bromverbindung aus mikroskopischen, langen prismatischen Krystallen mit rechtwinklig aufgesetzten Endflächen. Auch diese Verbindung geht unter den nämlichen Umständen wie die rothe Chlorverbindung in ein gelbes Salz über, verhält sich überhaupt derselben so ähnlich, dass man sie nur durch Nachweisung des Bromgehalts von derselben zu unterscheiden vermag.

Löst man diese Verbindung in erwärmtem Ammoniak auf, so erhält man eine fast farblose, zuweilen schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die, mit Bromwasserstoffsäure versetzt, zuerst gelb wird und dann einen gelben krystallinischen Körper ausscheidet. Dieser krystallinische Niederschlag ist das Brom-Palladamin. Es bildet, wie die entsprechende Chlorverbindung, zu baum- und nadelförmigen Aggregaten verwachsene mikroskopische Octaeder und löst sich nicht in kaltem, leichter in warmem Wasser. Die Lösung, längere Zeit gekocht, entwickelt etwas Ammoniak und scheidet einen braunen flockigen Körper ab.

Mit Salzsäure gekocht, entwickelt sich etwas Bromwasserstoff, doch wird selbst bei längerm Ko-

chen nicht alles Brom ausgetrieben, wiewohl das Salz grösstentheils zersetzt wird. In Essigsäure, schwefliger Säure, Kali und Natronlauge und kohlensauren Alkalien ist das Salz leicht löslich.

Kocht man das Brom-Palladamin mit Salpetersäure, so entwickelt sich etwas Bromdampf, und beim Concentriren scheiden sich Krystalle von Ammonium-Palladiumbromür aus, bei fortgesetztem Kochen wird auch dieses Salz wieder zersetzt und es bilden sich dann dunkelviolette, metallglänzende octaedrische Krystalle von Ammonium-Palladiumbromid aus.

Aehnlich wie Salpetersäure wirken Brom und Chlor.

Da diese Verbindung in allen ihren Eigenschaften der Chlorverbindung so ähnlich ist, so war eine blosse Palladiumbestimmung hinreichende Controle für die Richtigkeit der Formel:

$$N\left\{\begin{matrix}Pd\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Br$$

Nach dieser muss das Salz 35,85 Proc. Palladium enthalten. Durch die von mir gemachte Analyse wurden 35,26 erhalten.

Chlor-Palladamin.

Das Wesentlichste über diese Verbindung wurde schon in der Einleitung bemerkt nnd nur Weniges ist diesem noch hinzuzufügen.

Es darf hier nicht übergangen werden, Einiges über die Zersetzungen dieses Salzes durch Einwirkung anderer Agentien anzuführen. Wie schon bemerkt ist dieses Salz in Wasser fast unlöslich; kocht man eine grössere Quantität davon mit Wasser und kühlt dann längere Zeit bis zu 16° ab, so enthält die Lösung $^1/_{328}$ Salz aufgelöst. Wird das Kochen lange Zeit fortgesetzt und das verdampfende Wasser immer wieder ersetzt, so färbt sich die Lösung allmälig dunkelgelb, entwickelt einen schwachen Geruch nach Ammoniak und scheidet einen braunen unkrystallinischen Körper ab, der sich wie Ammoniak haltendes Palladiumoxydul verhält. Lässt man nun diese braune Lösung erkalten, so scheidet sich kein Chlor-Palladamin aus und erst bei grosser Concentration zeigen sich Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür.

Rührt man die Chlorverbindung mit Wasser an und leitet Chlorgas hinein, so bemerkt man schon nach kurzer Zeit eine braune Färbung, es tritt schwache Gasentwicklung ein und das Salz löst sich mit tief rothbrauner Farbe auf. Mischt man alsdann Ammoniak hinzu, so wird rothes Palladiumchlorür-Ammoniak gefällt. Kocht man die rothbraune Lösung mit Kalilauge, so entwickelt sich Ammoniak. Concentrirt man die Lösung, so erhält man Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür. Setzt man aber das Einleiten von Chlorgas weiter fort, so entsteht starke Gasentwicklung und es wird der Geruch nach Chlorstickstoff be-

merkbar; lässt man nun die Flüssigkeit etwas erkalten, so scheiden sich dunkelrothe, fast schwarze octaedrische Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorid aus.

Uebergiesst man diese Krystalle mit Ammoniak, so wird dieses mit grosser Heftigkeit schon in der Kälte zersetzt und es bildet sich rothes Palladiumchlorür-Ammoniak. Bei fortgesetztem Einwirken von Chlorgas wird auch dieses Salz zerstört und es bleibt Palladiumchlorid in der Lösung.

Säuren wirken im Allgemeinen, wenn sie in gelinder Wärme auf Chlor-Palladamin einwirken, wie bei der Bildung des schwefligsauren Palladamins angegeben wurde. Es bildet sich ein entsprechendes Palladaminsalz und Ammonium-Palladiumchlorür.

Folgendes Schema erläutert diesen Prozess.

$$2(H^3PdNCl) + \ddot{S} + \dot{H} \text{ zerfallen in } H^4NCl, PdCl \text{ und } N\left\{\begin{matrix}Pd\\H^3\end{matrix}\right\} O\ddot{S}$$

$$\overline{2\,(H^3NPdCl) + \ddot{S} + HO.}$$

Schweflige Säure zeigt diese Einwirkung am vollkommensten, da sie schon in der Kälte ein starkes Lösungsmittel für das Chlorsalz ist. Da die Einwirkung der übrigen Säuren durch Wärme unterstützt werden muss, so bilden sich gewöhnlich secundäre Produkte.

Fluor-Palladamin.

Bringt man in eine Lösung von Fluorsilber

das Chlor-Palladamin, so bildet sich augenblicklich Chlorsilber und die überstehende Flüssigkeit färbt sich gelb. Durch allmälig hinzugesetztes Salz lässt sich alles Silber als Chlorsilber fällen. Die erhaltene gelbe Flüssigkeit verhält sich in allen ihren Eigenschaften wie eine Lösung von Fluor-Palladamin; sie giebt mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlorüren gelbes krystallinisches Chlor-Palladamin; ebenso verhält sie sich gegen Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure.

Ein Versuch diese Lösung einzudampfen und das Salz in fester Form darzustellen gab kein genügendes Resultat; denn als die Lösung in einem Platintiegel gegen 60—70° erwärmt wurde, trübte sie sich plötzlich, entwickelte einen schwachen Geruch nach Ammoniak und setzte einen braunen Niederschlag ab. Dieser Niederschlag war denen ähnlich, deren schon mehrmals als bei der Zersetzung der Palladaminsalze entstehend, erwähnt wurden, enthielt aber eine geringe Menge von Fluor. Die abfiltrirte Flüssigkeit war farblos, roch etwas ammoniakalisch, enthielt viel Palladium und ätzte Glas, weshalb alle diese Versuche in Platingeräthschaften ausgeführt werden mussten. Nachdem diese Flüssigkeit etwas eingedampft war, schieden sich beim Erkalten ziemlich grosse farblose Krystalle aus, welche Fluor-Palladdiamin waren.

Weitere Versuche reines Fluor-Palladamin in trockner Form darzustellen scheiterten alle an der leichten Zersetzbarkeit dieses Salzes. Es ist auf-

fallend, dass es dieselbe mit den Sauerstoffsalzen des Palladamins gemein hat, wie auch die grosse Löslichkeit desselben eine merkwürdige Abweichung von dem allgemeinen Charakter der übrigen Haloidverbindungen des Palladamins ausmacht *).

Mit der Fluorverbindung soll nun die Beschreibung der Palladaminsalze geschlossen werden; da die beschriebenen Salze jedenfalls das Palladamin hinreichend charakterisiren, und im Folgenden soll nun das Palladdiamin und dessen Verbindungen betrachtet werden.

II. Palladdiamin und seine Verbindungen.

Nachdem schon Fischer gefunden hatte, dass das rothe Palladiumchlorür-Ammoniak ohne Farbe von kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, fand Fehling, dass 100 Th. der gelben Varietät (des Chlor-Palladamins) zwischen 15 und 16 Th. trocknes Ammoniakgas und, unter Entfärbung, 24 bis 24,7 feuchtes Ammoniakgas aufnehmen, dass die so gebildete Verbindung in Wasser leicht löslich

*) Zu diesen Abweichungen gehören auch die in den Annal. d. Chemie u. Pharm. B. 84. p. 75. in der Note hervorgehobenen anderen Eigenthümlichkeiten, die für die Ansicht, dass die Flusssäure eine Sauerstoffsäure sei, zu sprechen scheinen.

ist und dass sie aus dieser Lösung in farblosen Krystallen erhalten werden kann.

Die erstere Verbindung entspricht der Formel $PdCl + 2NH^3$, die letztere ist dieselbe mit 1 Aeq. Wasser.

Nachdem die wahre Natur des gelben Palladiumsalzes ausgemittelt war, lag es nahe zu erkennen, dass man es hier mit dem Salz einer zweiten Palladiumbase zu thun haben werde, analog der Chlorverbindung der von Reiset entdeckten zweiten Platinbase. Denn setzt man, nach Prof. Wöhler's Vorschlag, die Formel um zu

$$N \left\{ \begin{matrix} NH^4 \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} Cl$$

so hat man die Zusammensetzung des Reiset'schen Platinsalzes, nur das Platin substituirt durch Palladium.

Aus dem folgenden Verhalten dieses Salzes und den daraus hervorgebrachten Verbindungen geht, wie mir scheint, hervor, dass diese Vermuthung vollkommen gegründet ist, dass es also ein Ammonium gibt, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Palladium und ein zweites durch 1 Aeq. Ammonium vertreten ist, gleich wie im Aethyl- und Methyl-Amin Wasserstoffatome durch die zusammengesetzten organischen Radicale ersetzt sind.

Das dem Ammoniak entsprechende basische Oxyd dieser Verbindung musste eigentlich, analog den bereits eingeführten Namen Aethylamin,

Methylamin etc. Ammonpalladamin genannt werden, allein da man hierbei leicht an ein gewöhnliches Ammoniumsalz denken könnte, so ziehe ich es vor, dafür den Namen Palladdiamin vorzuschlagen.

Das Palladdiamin entsteht stets wenn ein Palladium- oder Palladamin-Salz mit überschüssigem Ammoniak behandelt wird. Aus der farblosen Auflösung erhält man beim Verdunsten das Ammonpalladamin-Salz in farblosen Krystallen. So erhält man die oben erwähnte Chlorverbindung leicht in farblosen Prismen durch Auflösen des gelben Chlorpalladamins in kaustischem Ammoniak, indem man das verdunstende Ammoniak zuweilen durch neuen Zusatz ersetzt.

Um die Base daraus darzustellen vermischte ich seine Lösung allmälig mit frisch gefälltem Silberoxyd. Es bildete sich sogleich Chlorsilber und die Flüssigkeit wurde stark alkalisch. Sie hatte zwar einen schwachen Geruch nach Ammoniak angenommen, der aber beim Kochen sich nicht vermehrte, sondern ganz verschwand unter Abscheidung von etwas aufgelöst gewesenem Chlorsilber. Nachdem die Lösung verdunstet worden war, erstarrte sie beim Erkalten zu einem Aggregat von sehr langen, farblosen Prismen, die alkalisch reagirten. Allein bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass dieser Körper Silberoxyd enthielt, also eine Verbindung desselben mit Palladdiamin zu sein schien.

Da es mir nicht gelang, diesen Silbergehalt

durch Zumischung von Chlor-Palladdiamin zu entfernen, so versuchte ich die Isolirung der Base aus dem schwefelsauren Salz mit Barythydrat. Ersteres wurde dadurch bereitet, dass eine Lösung von schwefelsaurem Palladiumoxydul mit überschüssigem Ammoniak versetzt und gekocht wurde. Darauf wurde die Schwefelsäure mit Barythydrat ausgefällt und eine kleine Menge Ammoniak, von gebildetem schwefelsaurem Ammoniak herrührend, durch Erwärmen entfernt. Es wurde so eine von Baryt und Ammoniak freie, stark alkalisch reagirende, blassgelbe Flüssigkeit erhalten, welche beim Verdunsten die Base, jedoch nicht ganz unzersetzt, als krystallinische Masse zurückliess.

Ihre Lösung ist geruchlos, reagirt stark alkalisch und fällt aus den Salzen von Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel und Thonerde die Basen. Sie fällt aber nicht die Silbersalze.

Wird sie stark gekocht, so entwickelt sie etwas Ammoniak, indem sie sich gelb färbt, wahrscheinlich durch Bildung von Palladamin. Ganz besonders leicht wird sie bei Gegenwart von organischer Materie, welche sie beim Filtriren durch Papier aufnimmt, zersetzt und dadurch dunkelbraun gefärbt. Ueber 100° erhitzt wird die trockne Base zuerst gelb, schmilzt dann und zersetzt sich unter schwacher Detonation.

Mit einer Lösung von Salmiak zum Sieden erhitzt, entwickelt sie Ammoniak daraus, ohne dass sich die Flüssigkeit gelb färbt.

An der Luft absorbirt sie Kohlensäure, jedoch nicht so rasch, wie das Palladamin.

Mit Säuren gerade gesättigt bildet sie in der Kälte Salze ohne Zersetzung. Ein Ueberschuss von Säure aber, besonders von Wasserstoffsäuren, bewirkt sogleich ihr Zerfallen in Ammoniak und in Palladamin, ganz besonders in der Wärme.

Kohlensaures Palladdiamin.

Die reine Base zieht wie erwähnt an der Luft allmälig Kohlensäure an und trocknet zu einer krystallinischen Salzrinde ein, die mit Säure stark aufbraust.

Durch Zersetzung der Chlorverbindung mit kohlensaurem Silberoxyd erhält man dieses Salz am leichtesten; wiewohl so nicht ganz frei von Silber.

Schwefelsaures Palladdiamin giebt mit kohlensaurem Baryt schwefelsauren Baryt und eine farblose Lösung, welche bei gehöriger Concentration krystallisirt.

Ausser auf den angegebenen Wegen bildet sich dieses Salz noch bei der unten anzugebenden freiwilligen Zersetzung des cyansauren Palladamins.

Das kohlensaure Palladdiamin krystallisirt in lebhaft glänzenden, farblosen, prismatischen Krystallen, die in Säure haltender Luft oberflächlich gelb werden und sich wenige Grade über 100 in ein gelbes Salz verwandeln.

Seine Lösung ist farblos, stark alkalisch, fällt

Kupfer-, Silber-, Baryt- und Kalk-Salze, und giebt keine Murexid-Reaction.

Schwefligsaures Palladdiamin.

Schon beim schwefligsauren Palladamin wurde erwähnt, dass wenn man dieses mit Ammoniak zusammenbringt, ein farbloses krystallinisches schwer lösliches Salz gebildet wird; dieses ist das schwefligsaure Palladdiamin.

Versetzt man eine Lösung von freiem Palladdiamin mit schwefliger Säure, so erhält man sogleich oder nach einiger Zeit einen Niederschlag von diesem Salze.

Es krystallisirt in kleinen prismatischen Krystallen, wegen der Kleinheit nicht genauer bestimmbar, und zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkohol, so wie durch seine Beständigkeit aus.

Bei einer Temperatur von 125° bleibt es unverändert und wird erst gegen 200° gelb.

Mit concentrirten Säuren gekocht entwickelt es schweflige Säure und bildet mit der angewandten Säure ein Palladamin- und ein Ammoniak-Salz.

Die Analyse dieses Salzes gab:

	Gefunden	Berechnet
Ammoniak	27,10	26,66
Palladium	42,15	41,80
Schweflige Säure	24,92	25,30
Sauerstoff	—	6,24

Entsprechend also der Formel:

$$N\left\{\begin{matrix}NH^4\\H\\H\\Pd\end{matrix}\right\}O\ddot{S}$$

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Das bei 120° getrocknete Salz wurde in einem geigneten Apparat mit einem Ueberschuss von einer höchst concentrirten Kalilauge destillirt, das so erhaltene Ammoniak in wässrige Salzsäure geleitet und als Platinsalmiak bestimmt. Aus dem Rückstande wurde die schweflige Säure als schwefelsaurer Baryt abgeschieden, nachdem vorher durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt war. Das Palladium wurde als Palladiumjodür ausgefällt und durch anhaltendes Glühen desselben im metallischen Zustande erhalten und so bestimmt.

Schwefelsaures Palladdiamin.

Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Palladoxydul mit Ammoniak im Ueberschuss, so löst sich der zuerst entstandene braune Niederschlag wieder auf und es bildet sich neben etwas schwefelsaurem Ammoniak das schwefelsaure Palladdiamin. Durch Erwärmen der Lösung mit etwas Barythydrat kann man das Ammoniaksalz entfernen. Die concentrirte Lösung giebt farblose, prismatische Krystalle, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen und mit Salzsäure Chlor-Palladamin bilden.

Chlor-Palladdiamin.

Die Bereitung dieses Salzes wurde schon oben beschrieben. Es krystallisirt in grossen, farblosen, fast rechtwinklichen vierseitigen Prismen, dem klinorhombischen Systeme angehörend. Bei 120° verliert es 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich in gelbes Chlor-Palladamin.

Wird die Lösung dieses Salzes mit irgend einer Säure versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit goldgelb und setzt krystallinisches Chlor-Palladamin ab. Selbst Kohlensäure bis zur Sättigung in die wässrige Lösung geleitet, scheidet nach einigen Stunden geringe Mengen des letzteren Salzes ab.

Nach der Analyse von Fehling wurde in dem krystallisirten wasserhaltigen Salz gefunden:

			Berechnet
Stickstoff	21,041 —	21,416 —	21,46
Wasserstoff	5,388 —	5,698 —	5,21

100 Theile gelbes Chlorpalladium nahmen, nach demselben, 24,6 Theile Ammoniak auf, statt 24,7, was 1 Aequivalent entspricht. Hiernach wird seine Zusammensetzung ausgedrückt durch die Formel:

$$N\left\{\begin{matrix}\dot{N}H^4\\ H\\ H\\ Pd\end{matrix}\right\}\dot{C}l$$

Das krystallisirte Salz enthält ausserdem 1 Aeq. Wasser, womit der gefundene Wasserstoffgehalt genügend übereinstimmt.

Brom-Palladdiamin.

Wird die Lösung des Palladiumbromür's mit concentrirtem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, oder das Palladiumbromür-Ammoniak oder Brom-Palladamin in Ammoniak gelöst und die farblose Lösung concentrit; so scheiden sich ansehnlich grosse, gut ausgebildete, fast farblose meist tafelartige Krystalle von Brom-Palladdiamin aus.

Die Krystalle sind kurze, klinorhombische Prismen mit einem grössern Seitenkantenwinkel von 98°, deren Endflächen unter einem vom rechten wenig abweichenden Winkel aufgesetzt sind.

In reiner Luft ist dieses Salz ziemlich beständig, dagegen verliert es durch Einfluss von Säuredämpfen leicht seinen Glanz und wird oberflächlich durch gebildetes Palladaminsalz gelb.

Im Uebrigen verhält sich dieses Salz der Chlorverbindung analog und unterscheidet sich von dieser nur durch den Habitus der Krystalle, welcher beim Bromsalz kurz tafelförmig, beim Chlorsalz dagegen mehr lang gestreckt prismatisch ist.

Jod-Palladdiamin.

Die Lösung von Palladiumjodür oder von Jod-Palladamin in heissem concentrirten Ammoniak, in einer Atmosphäre von Ammoniakgas, oder unter fortwährendem Zusatze von Ammoniak verdunstet, liefert farblose Krystalle. Leitet man über Palladiumjodür Ammoniakgas, so färbt sich dieses weiss,

indem 100 Theile Salz 19,4 Theile Ammoniakgas aufnehmen, das heisst 1 Aeq. Salz nimmt 2 Aeq. Ammoniak auf.

Die Krystalle verlieren an der Luft schnell Ammoniak unter gelblicher Färbung; auch in verschlossenen Gefässen färben sie sich nach einem halben Jahre gelbroth.

Die von Fehling gemachte Analyse von diesem Salz stimmt sehr gut mit der Formel:

$$\dot{N}\left\{\begin{matrix}\dot{N}H^4\\ \dot{H}\\ \dot{H}\\ \dot{P}d\end{matrix}\right\}\dot{I},$$

Fluor-Palladdiamin.

Die Darstellung dieses Salzes wurde schon beim Fluor-Palladamin angegeben. Setzt man, noch ehe die Zersetzung des letzteren eingetreten ist, Ammoniak zu der durch Zersetzung von Fluorsilber mit Chlor-Palladamin erhaltenen Lösung; so erhält man beim Eindampfen die ganze Menge des Palladaminsalzes als Fluor-Palladdiamin. Dieses Salz bildet farblose Krystalle von der Form des Bromsalzes, die luftbeständig, sich leicht in Wasser lösen, aber selbst in möglichst trocknem Zustande Glas angreifen. Chlor-, Jod- und Brom-Wasserstoff fällen in der Kälte erst nach längerer Zeit, sogleich in der Wärme die entsprechenden Palladaminsalze. Dagegen giebt eine Lösung dieses Salzes mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure versetzt weder in der Kälte noch in der Wärme

einen Niederschlag des entsprechenden Palladaminsalzes.

Fluorkiesel-Palladdiamin.

Setzt man zu der Lösung eines Palladdiaminsalzes Kieselfluorwasserstoffsäure, so entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag von farblosen, ziemlich grossen, perlglänzenden Krystallschuppen, der in Weingeist nicht, in kaltem Wasser wenig; aber leicht in warmem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in grossen Krystallblättern wieder ausscheidet. Dieser Körper ist seinem Gesammtverhalten nach das Fluor-Kiesel-Palladdiamin. Mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt entsteht selbst in der Wärme weder ein Niederschlag noch eine Färbung, welche auf gebildetes Palladaminsalz hindeuteten. Es verhält sich sonach dieses Salz dem Fluorsalze ganz analog und ist mit diesem und dem schwefligsauren Palladdiamin, das beständigste Salz dieser Base.

Kalte Salzsäure bewirkt in der Lösung dieser Verbindung erst nach längerer Zeit gelbe Färbung und Fällung von Chlor-Palladamin. In der Wärme geschieht diess sogleich.

Bis gegen 160° erhitzt werden die Krystallschuppen gelb und zersetzen sich in höherer Temperatur vollständig, metallisches Palladium von der Form des Salzes zurücklassend.

Anhangsweise will ich noch einen Versuch beschreiben, den ich anstellte in der Absicht, durch die Vereinigung von Palladamin und Cyansäure einen Harnstoff hervorzubringen, in welchem 1/4 des Wasserstoffs durch Palladium vertreten sein müsste.

Zu diesem Zwecke wurde Chlor-Palladamin mit cyansaurem Silberoxyd und Wasser in Berührung gebracht. Schon in der Kälte verschwand die gelbe Farbe des Palladaminsalzes und die Flüssigkeit färbte sich schwach gelb. Es ging sonach ein Austausch der Elemente vor sich und es musste sich cyansaures Palladamin in Lösung befinden, wie auch die Reaction auf Palladium bestätigte. Nachdem die beiden Salze hinlänglich lange auf einander gewirkt hatten, wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und versucht dieselbe durch Concentration zum Krystallisiren zu bringen; allein die hierzu angewandte Temperatur von noch nicht 40° bewirkte schon eine Veränderung in der Mischung; denn unter plötzlich eintretender heftiger Kohlensäure-Entwicklung, entfärbte sich die Flüssigkeit ohne sich zu trüben. Nach kurzer Zeit war dieses Aufbrausen von Kohlensäure beendigt und die Flüssigkeit konnte ohne weitere Zersetzung concentrirt werden. Beim allmäligen Verdunsten schieden sich stark glänzende farblose prismatische Krystalle aus.

Dieses Salz brauste mit Säuren und gab mit Salzsäure den charakteristischen Niederschlag von

Chlor-Palladamin. Weitere Untersuchungen zeigten, dass dieses Salz kohlensaures Palladdiamin war.

Aus diesem Versuch geht also hervor, dass sich das cyansaure Palladamin, gleich den cyansauren Alkalien in Berührung mit Wasser sehr leicht zersetzt und sich in Kohlensäure und Palladdiamin verwandelt, nach der Gleichung

$$\dot{N}H^3PdO + C^2NO + {}_3HO\ \dot{H}$$
$$= \dot{N}^2H^6PdO + {}_2CO^2$$

indem von der gebildeten Kohlensäure die Hälfte frei weggeht. Es bleibt nun noch zu versuchen übrig, wie sich die Base und die Säure ohne Gegenwart von Wasser zu einander verhalten.

III. Palladäthylamin.

Es war mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, dass sich die oben abgehandelten Verhältnisse auch mit den neu entdeckten Ammoniaken, die organische Radicade als Substitute für Wasserstoff enthalten, wiederholen werden, es war also zu vermuthen, dass es ein Ammonium geben werde, in welchem $^1/_4$ des Wasserstoffs durch Palladium und ein anderes $^1/_4$ durch Aethyl vertreten ist. Denkt man dabei an Di- und Tri-Aethylamin, an Aethylmethylamin, an Aethylmethylamylamin, so hat man eine Ahnung von der Existenz einer Reihe von Ammoniakbasen, die mit ihren

Salzen allein schon dereinst einen der weitläufigsten Abschnitte im Gebiete der Chemie ausmachen müssten. Die Zeit gestattete mir nicht hierüber ausführlichere Versuche anzustellen, und ich musste mich darauf beschränken, die Existenz von nur einigen dieser Basen nachzuweisen.

Palladäthylamin. Vermischt man eine Lösung von Palladiumchlorür mit ammoniakfreiem Aethylamin, so entsteht ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag, der wahrscheinlich $PdCl + C^4H^7N$ ist. Er ist löslich in einem Ueberschuss von Aethylamin. Mischt man zu der farblosen Lösung Salzsäure, so entsteht ein blassgelber Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch und dunkelgelb wird. Bei der mikroskopischen Betrachtung zeigte es sich, dass er aus prismatischen, meist kreuzförmig verwachsenen Krystallen besteht, in der Form ganz verschieden von dem entsprechenden Palladaminsalz. Ohne Zweifel ist dieser Körper die Chlorverbindung des Palladäthylamins.

$$N \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} Cl.$$

Dieses gelbe Salz wird von Aethylamin zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, aus der man beim Verdunsten sehr leicht ein Salz in farblosen Prismen erhält, das zufolge seiner Entstehungs-

weise und seiner Reactionen das Chlorür des Palladäthylamins sein muss =

$$N \left\{ \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_7N \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} Cl.$$

Palladäthyldiamin. Uebergiesst man Chlorpalladamin mit wässrigem Aethylamin; so verschwindet bald die gelbe Farbe des erstern und unter schwacher Erwärmung löst sich dieses zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten farblose Krystalle ausscheidet, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Chlorpalladdiamin haben und die Chlorverbindung einer Base sind, welche folgende Formel hat:

$$N \left\{ \begin{matrix} C_4H_7N \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} Cl.$$

Aus der Lösung dieses Salzes fällt Salzsäure Chlorpalladamin.

Palladanilamin. Aus einer Lösung von Palladiumchlorür fällt in Wasser vertheiltes Anilin einen blassgelben, krystallinischen, nach dem Abfiltriren luftbeständigen Niederschlag, der in überschüssigem Anilin unlöslich ist. Dieser Körper ist höchst wahrscheinlich das Chlorür des Palladanilamins:

$$N \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^7 \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix} \right\} Cl.$$

Die entsprechende Jod-Verbindung entsteht als ein krystallinisches gelbes Pulver, wenn man fein vertheiltes Palladiumjodür mit in Wasser vertheiltem Anilin vermischt, wobei letzteres rasch gebunden wird.

MISCELLANEOUS

CHEMICAL RESEARCHES.

INAUGURAL DISSERTATION FOR THE DEGREE

OF

DOCTOR OF PHILOSOPHY,

ADDRESSED TO

THE PHILOSOPHICAL FACULTY

OF THE

University of Göttingen,

BY

CHARLES A. JOY,

OF BOSTON.

GÖTTINGEN:

PRINTED AT THE UNIVERSITY PRESS,

BY E. A. HUTH.

1853.

PREFACE.

The following researches were made in the laboratory of Prof. H. Rose in Berlin, and in the Göttingen Laboratory, under the direction of Prof. Wöhler. My grateful thanks are due to both of these gentlemen for having rendered me every assistance in their power, during the prosecution of the investigations.

Prof. G. Rose and Mr. R. Weber have also kindly aided me in this work.

As these researches are upon miscellaneous subjects, no particular order could be followed in their insertion; those made in Göttingen are therefore put first, those made in Berlin, last; each has its own introduction.

RESEARCHES INTO THE PROPERTIES

OF

SELENETHYLE.

SELENETHYLE: C^4H^5Se.

FROM the recent investigations of Wöhler and Mallet into the true nature of tellurethyle * by which it was shewn that that compound acts as an organic radical, it had become very probable, owing to the great similarity between tellurium and selenium, that selenethyle, discovered in 1836 by Löwig, † would act in a similar manner.

At the request of Prof. Wöhler I instituted some researches upon this subject in his laboratory, which I was unfortunetely unable to complete because I was soon compelled by the offensive, penetreting, long enduring odor of the compouuds to abandon the work.

These researches, as incomplete as they are, appear to me decisive enough to prove, that selenethyle has also all the properties of an organic radical.

Löwig obtained selenethyle by the distillation of dry seleniuret of potassium with oxalic ether. I have pre-

* Annal. der Chemie und Pharm. 75, p. 223 u. 84, p. 69.

† Poggend. Annal. 37, p. 552.

ferred to prepare it by the distillation of a solution of seleniuret of potassium with sulphovinate of potassa.

To prepare seleniuret of potassium pure potash was dissolved in four parts of water and one half of it saturated with seleniuretted hydrogen and the other half then added to it. Seleniuretted hydrogen was evolved by hydrochloric acid from seleniuret of iron, prepared by heating together equal parts of iron-filings and powdered selenium in a glass retort. — The combination takes place with appearance of fire, as has been remarked by Berzelius.

The evolution of the seleniuretted hydrogen gas, which decomposes at once in contract with the air, was made in an apparatus from which all atmospheric air had been previously driven out by hydrogen gas. — The evolution was aided by gentle heat and the gas passed through the potash solution in an apparatus from which the air had also been removed; as the seleniuret of potassium also decomposes at once in contact with the air. At the end of the operation, hydrogen gas was again passed through the whole apparatus.

The solution of seleniuret of potassium thus obtained, was mixed with a concentrated solution of sulphovinate of potassa in a flask connected with a Liebig's condenser, and rapidly subjected to distillation, as long as drops of selenethyle came over with the water. For one part of selenium, two parts of potassa and four parts of sulphovinate of potassa were taken.

I received by this method about 25 grammes of selenethyle.

Selenethyle is a clear, pale-yellow fluid, of an extremely offensive odor; it is much heavier than water with which it does not unite; ignited, it burns with evolution of reddish fumes of selenium.

NITRATE OF THE OXIDE OF SELENETHYLE.

Is obtained when selenethyle is dissolved in warm, moderately strong nitric acid; nitrous acid fumes being evolved in the process. I could not succeed in obtaining it in a solid form, but only as a concentrated solution, which began to decompose when the evaporation was pressed too far.

CHLOR-SELENETHYLE. C^5H^5SeCl.

The solution of selenethyle in nitric acid behaves towards hydrochloric acid exactly as that of tellurethyle.

Upon addition of the hydrochloric acid the solution becomes milk white, and soon drops of an oily compound collect upon the bottom. This is the chlor selenethyle. It is a clear, pale-yellow liquid, heavier than water and apparantly, in a pure state, inodorous. As it is quite soluble in water and hydrochloric acid, a considerable amount of care is requisite in its preparation.

To confirm the correctness of the above formula the determination of the chlorine was sufficient.

0.438 grams of the oil were decomposed in caustic lime heated to redness. — 0.600 grams of chloride of silver were obtained affording 33.87 per cent chlorine. The formula requires 34.90 per cent.

After the greater portion of the chlor-selenethyle had been left sometime in the solution in which it had been formed, and which contained nitric, and hydrochloric acids, colorless, clear, sharp crystals began to form between the oil and water. I did not succeed in deciding satisfactorily what these crystals were, I could only conjecture after an ultimate analysis and observing the decomposition by heat, that they were an organic chlor-selen body. The very probable supposition that they were a

hydrate of chlor-selenethyle was not sufficiently sustained. Nor could I obtain the crystals from a solution of chlor-selenethyle in water, or, indeed, arbitrarily in any way.

The crystals are easily soluble in water and alcohol and can be obtained unchanged upon evaporation. The solution in water is not clouded by hydrochloric acid. — They re-act acid. The compound seems to be an acid, as it formed with ammonia a crystalline mass from which ammonia was set free by potassa; hydrochloric acid produced no precipitate of chlor-selenethyle in this, a proof that no oxychloride of selenethyle was formed by the ammonia; sulphurous acid, however, separated selenethyle from it.

An ultimate analysis made with 0.305 grams of the crystals dried at 30° C gave 13.68 per cent carbon, and 4.298 per cent hydrogen. A chlorine determination gave 20.65 per cent chlorine. The selenium determination was lost.

From these results one can at least see that this body contains four equiv. of carbon to one equiv. of chlorine.

OXYCHLORIDE OF SELENETHYLE. $C^4H^5SeO + C^4H^5Se\,Cl$.

Chlorselenethyle is easily soluble in ammonia and forms with it chloride of ammonium and oxychloride of selenethyle. By evaporating and treating with absolute alcohol, the latter can be separated from the former. It crystallizes in very bright, colorless cubes which collect together in stellated groups. Hydrochloric acid precipitates from the solution in water the oily chlor-selenethyle, and sulphurous acid an offensive fluid mixture of selenethyle-chlorselenethyle. From these reactions, after what is known of the analogous tellurium compounds, the composition of this body can be easily inferred.

BROMIDE OF SELENETHYLE. C^4H^5SeBr.

When hydrobromic acid is added to the nitrate of the oxide of selenethyle this compound sinks as a citron-yellow oil beneath the water.

IODIDE OF SELENETHYLE. C^4H^5SeI.

It is formed when hydriodic acid is mixed with the nitrate or with chlorselenethyle. — It is a black liquid, heavier than water, with a half metallic lustre, resembling bromine very nearly. It is inodorous and does not become solid at 0° C.

These two bodies are easily soluble in ammonia, they form therefore an oxy-bromide and an oxy-iodide, which I have not however examined minutely.

All of the compounds of tellurethyle obtained by Wöhler could no doubt be repeated with selenethyle, but the offensive nature of the investigations is enough to deter any one from pursuing them.

When Berzelius was making his researches into the properties of selenium he distilled a mixture of selenious acid, alcohol and sulphuric acid and obtained a compound having an utterly intolerable smell. He says: "The repulsive odor of this body prevented me from examining it more minutely: it is probably a combination of selenium with a compound organic radical, for example, ethyle." — Where Berzelius hesitated a mere beginner may well shrink from the task, I therefore resign the researches to those who think themselves equal to the undertaking.

ANALYSIS OF METEORIC IRON FROM COSBY'S CREEK, TENNESSEE.

I am indebted to Professor Wöhler for the following communication upon the history and physical characters of this metallic meteorite.

"The meteoric iron, of which Mr. Joy has made the following analysis, was first described in 1840 by Dr. Troost * of Nashville, in whose possession it still remains. The mass weighing 112 pounds, was discovered on the banks of Cosby's Creek, Cocke County, Tennessee, soon after a mass weighing 2000 lbs. of similar physical characters, had been found in the neighborhood. This latter, all but 1 lb. has unfortunately been worked up in a blacksmiths forge. This meteoric iron seems to me, owing to its striking resemblance to the remarkable iron from Arva in Hungary described by Haidinger, particularly interesting. This resemblance struck me in the specimens in the royal collection in Berlin as well as in a small piece in my possession weighing 28 grammes, presented to me by Dr. Mallet, and which was also obtained from Mr. Sowerby in London. It is on the surface and to a considerable depth in the mass changed into crumbling brown iron ore in which occur numerous,

* Partsch, Meteoriten p. 117. Sillim., Am. Jonrnal 28, p. 250 and 43, p. 454. Clark, on metallic meteorites p. 35.

and in part large, leaves of yellow-white schreibersite (phosphor-nickel-iron) having a perfect metallic lustre, exactly as in the iron from Arva. A small surface of this iron completely polished upon being etched gave very beautiful, brillant, parallel lines which in the sunlight could be detected with the naked eye by their peculiar glitter."

The small pieces of meteoric iron from Cosby's Creek which served as material for my analysis, were presented to me, during my last visit in London, by Mr. G. B. Sowerby. They were all externally much oxidized.

5.439 grammes of carefully selected pieces were dissolved by the aid of a gentle heat in hydrochldric acid. The gas, which was evolved, was passed through a solution of sulphate of copper, in which an easily distinguishable, though scarcely weighable, black precipitate was formed. It was thus shewn that the iron contained a small amount of sulphur. A chiefly black, flocky powder amounting to about three per cent, remained undissolved. This was digested in *aqua regia* by which iron, nickel, cobalt and phosphorus were dissolved. I passed sulphuretted hydrogen gas through the hydrochloric acid solution and obtained a brown precipitate of copper and tin, which gave for the two, **0.012** grams, or, **0.219** per cent. The filtrate was freed from the sulphuretted hydrogen and the iron converted into chloride, by chlorate of potash and precipitated by succinnate of ammonia. This iron was added to the precipitate obtained in a similar manner from the *aqua regia* solution, ignited and weighed. Obtained **7.133** grammes peroxide of iron, which was heated with three and a half times its weight of carbonate of soda — the mass digested in water and

filtered: — the filtrate was acidulated with nitric acid and the little phosphoric acid contained in it determined as ammonio-phosphate of magnesia. Obtained $\dot{Mg}^2\ddot{P} =$ 0.25 grams = 0.016 grams phosphoric acid. After deducting this phosphoric acid there remained for the peroxide of iron 7.117 grams = 4.984 grams iron = 91.635 per cent. The remaining phosphoric acid in the original solution gave 0.013 grams magnesia salt, so that the total amount of phosphorus found was 0.01066 grams or 0.195 per cent.

Nickel and cobalt were precipitated by sulphuret of ammonium, the precipitate dissolved in *aqua regia* and re-precipitated by caustic potassa. This gave after ignition 0.480 grams nickel and cobalt, with a little manganese and silica. — The separation of the nickel and cobalt was made according to the method proposed by Liebig.

The oxides were re-dissolved and precipitated by potassa and while still wet upon the filter were dissolved in a mixture of prussic acid and potassa. — The manganese and silica remained undissolved upon the filter — they weighed 0.020 grams. After being dissolved in hydrochloric acid and the silica separated, the silica weighed 0.013 grams, and the oxide of manganese 0.007 grams = 0.092 per cent metallic manganese: the silica was no doubt from the filters and from impurities in the potassa used. I had convinced myself of the presence of manganese by the reaction with nitric acid and peroxide of lead.

The solutions of cobalt and nickel were boiled and digested with pure oxide of mercury to precipitate the nickel. Obtained 0.404 grams oxide of nickel, = 0.318 grams metallic nickel = 5.846 per cent. The filtrate from the nickel was rendered acid and the cobalt precipitated by nitrate of the suboxide of mercury. — Cobalt = 0.04405 grams = 0.809 per cent.

In order to examine the residue insoluble in hydrochloric acid more minutely, 25.037 grams of the iron were digested a long time in hydrochloric acid and the black, flocky residue collected upon a weighed filter: it gave 0.806 grams, or 3.21 per cent.

This residue consists principally of small, angular, very magnetic particles of a tombac color like magnetic pyrites and of fine black scales, both recognizable under a simple lense. Magnified 45 times, one can see, in addition to the above, steel colored, long, sharp prisms; further, particles of a brown transparent mineral and occasional colorless, translucent, rounded grains like quartz-sand. To decide the question whether this insoluble residue contained graphite or carbon, as they have always been given as a component of this meteoric iron, the residue was burnt in a glass bulb in a stream of oxygen gas. The oxygen gas was first freed from carbonic acid by being passed through a system of chloride of calcium, and potash tubes, and a solution of caustic potassa.

The gas in which the powder was burned was passed through a tube containing peroxide of lead and then through clear baryta water contained in Liebig's potash bulbs. The moment the powder began to burn in the gas, the baryta water became milky and a large precipitate gathered in the bulbs. — This was afterwards examined and proved to be carbonate of baryta: — it was thus shewn with certainty that carbon occurs in meteoric iron, a fact which has been doubted by many.

After this treatment in oxygen gas the residue was again examined under the microscope. Some particles of unoxidized magnetic pyrites still remained. It was therefore digested in *aqua regia* and again heated in oxygen gas. This time a white powder remained: — it consisted chiefly of white, opaque, microscopic particles

and occasional clear rounded quartz-sand grains. These grains scratch glass readily but not quartz crystal.

In this last examination only the graphite and quartz were determined.

Graphite = 0.200 grams = 0.798 per cent; the quartz = 0.020 grams = 0.079 per cent.

The following are the results of the analysis.

Iron	91.635	
Nickel	5.846	
Cobalt	0.809	Of this, 3.21 per cent
Phosphorus . . .	0.195	insoluble in hydro-
Copper, Tin . . .	0.219	chloric acid, consist-
		ing of:
Manganese . . .	0.092	Phosphor-nickel-iron,
Graphite	0.798	Graphite, and
Quartz	0.079	Quartz.
Sulphur	?	
	99.673	

CHEMICAL CONSTITUTION OF SHELLS AND CORALS.

SHELLS &c. &c.

In Caspar Neumann's, "Chymiae medicae dogmatico-experimentalis" edited by Heinrich Kessel, 1751, * are contained some curious researches upon corals, pearls, shells &c., which for the age in which they were made and considering the then extent of chemical knowledge, may be regarded as exhibiting a remarkable ingenuity and care.

He gives as his opinion of the formation of corals, that these marine plants as he calls them, have a ***disposition,*** in a magnetic way, to appropriate and draw to themselves whatever of animal matter from men, animals, fish, from shipwrecks, or in any way, may have got into the water. Having settled upon this source of corals he makes a chemical examination of them with the following results.

1. The greater portion is lime or earthy matter.
2. A little *saline* portion which is too intimately mixed with the others to admit of separation.
3. A little water.
4. Oily portion.
5. Iron.

The red color he attributes to iron.

Far more extended researches were made by Hatchett † but as he could made no quantitative analyses they are of much less value than they otherwise would have been.

* Vol. 2 part 2 p. 181 § 22 and p. 186 § 31.

† Phil. Trans. II. 1800. I. II. 1799.

Since Hatchett, no one has made such extensive researches into the chemical constitution of corals as Silliman, Jr. * — The average of 30 analyses gave for the composition of corals very nearly the following:

Carbonate of lime . . .	94.11	per cent
Phosphates and fluorides .	1.06	"
Organic	4.83	"
	100.	

What Prof. Silliman denominates phosphates and fluorides, was the precipitnte obtained by lime water. Nine analyses of this lime water precipitate (1.06 per cent;) obtained from solutions of a pound of coral, were made. The following is very nearly the average result:

Silica	17.50
Lime	16.50
Magnesia	14.50
Fluoride of calcium . . .	12.50
Fluoride of magnesium . .	13.50
Phosphate of magnesia . .	5.50
Alumina and iron	20.00
	100.

This gives for the composition of corals

$\dot{Ca}\ddot{C}$	94.11	
$\ddot{Si}$	0.19	1.06
$\dot{Ca}$	0.18	
$\dot{Mg}$	0.15	
CaF	0.13	
MgF	0.14	
$\dot{Mg}\ddot{\ddot{P}}$	0.06	
$\dddot{Al}$ and $\dddot{Fe}$ . . .	0.21	
Organic	4.83	
	100.00	

* Sillim. Journal, March 1846, p. 189.

Horsford in a paper upon the Florida Reefs * has published some analyses made by Scoville in his laboratory.

Opuntia gave of

Organic matter . . .	4.18.	5.72
Carbonic acid . . .	37.68.	35.81
Lime	51.81.	51.36
Water	5.59.	5.92
	99.26.	98.81

Millepora (Nullipore ? †)

Organic matter . . .	4.45.	4.45
Carbonic acid . . .	40.09.	39.64
Sulphuric acid . . .	0.0056.	0.0056
Lime	47.71.	47.98
Water	3.67.	3.30
	99.9156.	99.0756

Another Millepora (?)

Organic matter . . .	1.26.	2.58
Carbonic acid . . .	41.08.	2.70 (?)
Lime	46.55.	46.80
Magnesia	6.23.	5.90
Water	4.52	
	100.44.	

The absence of traces of phosphoric acid and fluorine in the above analyses is somewhat remarkable.

Analyses.

The results of these various researches suggested the possibility that a comparative examination of land, fresh water and salt water shells, would prove a valuable acquisition to our knowledge.

* Proceedings Am. Assoc. 1851, p. 207. Sillim. Am Journal, 14, 245. † Sillim. Am. Journal, Nov. 1852, p. 418, note.

To this end many shells of different genera and species were collected. Mr. G. B. Sowerby in London kindly furnished me with a large number.

Baron von Bibra placed many of the fine specimens in his cabinet at my disposal, and from the cabinet in Berlin and from other sources I was furnished with quite an assortment. Thus abundant material was easily collected.

Nearly 30 analyses were made of different shells, and their chemical constitution was found to be about as similar as analyses of calcite from different localities would be likely to afford.

The following are some of the results.

UNIO AUSTRALIA.

The average of three analyses gave:

$\dot{Ca}\ddot{C}$	94.41
$\dot{Fe}$	1.12
$\dot{Ca}^3\ddot{P}$	.63
Organic	3.84
	100.

ANADONTA ANATINA.

Two analyses gave:

$\dot{Ca}\ddot{C}$	98.55
$\dot{K}$	?
$\ddot{P}$	?
Organic	1.45
	100.

TURBO SARMATICUS.

Small fragments of the exterior red portion of the shell were dissolved in hydrochloric acid. The solution was of

a madeira red color until diluted with water when it changed to a beautiful green. The green color disappeared upon the addition of ammonia and then the color indicated a trace of iron. A large piece of the shell was boiled in distilled water for several hours; the red color was considerably bleached, but solutions of alum and tannic acid produceed no precipitate in the water; only a little lime seems to have been dissolved out by the process. A dry distillation gave an empyreumatic oil. — The red portion of the shell on being heated to redness gave off the odor of burnt horn and the powder became perfectly white. In this case as in most others after an exposure for twenty minutes to a red heat, the powder remaining was nearly pure caustic lime; all carbonic acid had been driven off.

The constitution of the red portion of the turbo samaticus according to two analyses, is:

$\dot{Ca}\ddot{C}$	96.54
Organic . . .	3.46.

The mother of pearl portion of the shell contained traces of water and potassa; and less organic matter, otherwise the constitution was the same as that of the red portion.

HELIX POMATIA. *

The shell of the common garden snail consists according to the average of three analyses, of

$\dot{Ca}\ddot{C}$	98.5
Organic . . .	1.5
	100.

$\ddot{P}$, F, $\dot{Mg}$, $\ddot{Si}$ and alkalies were tested for in vain.

CORALLIUM NOBILE.

Red coral. — The red color does not disappear when

* Annal. der Chemie u. Pharm. Vol. 82, p. 365.

the coral is digested in hypochlorite of soda or in potassa. It contains traces of fluorine, phosphoric acid and iron; I could find no iodine, magnesia or alkalies. A trace of chlorine obtained was probably due to sea water.

The organic portion, from its reactions, is evidently a protein substance. The fine red powder carefully dried at 100° C gave off 0.14 per cent water before the color began to change.

Several analyses afforded the following results.

$\dot{Ca}\ddot{C}$	96.22
$\dot{H}$	0.14
Organic	3.64
$\bar{Fe}$, $\ddot{P}$, and F . .	?
	100.00.

The common oyster shell contains a trace of phosphoric acid. These are all of the analyses that it is thought proper to publish at this time.

Prof. Wöhler and Mr. G. B. Sowerby have suggested that where the exact position of two shells was uncertain, the correctness of the classification could be determined by a quantitative chemical analysis.

Something analogous has been shewn in the case of two plants. The conjecture that the *cocculus palmatus* from which the colombo root is obtained belonged to the same order as the *berberis vulgaris* was considered as verified by a chemical examination from which it was shewn that the same organic base was contained in the colombo as in the berberis, namely, berberine.

ANALYSIS OF POLYBASITE.

I analyzed a finely crystallized, and characteristic specimen of polybasite from Cornwall, England, in the laboratory of H. Rose, according to the method with chlorine explained at length in his learned work upon Analytical Chemistry. *

A glass tube 18 inches in length and $^3/_8$ of an inch in diameter, in the clear, having a bulb in the centre, was dried and counterpoised. A portion of the finely powdered and dried mineral was brought into the bulb and the particles adhering to the sides carefully removed.

2.287 grams dried at 100°C were taken for analysis.

One end of the tube was bent at an obtuse angle and inserted into a small flask containing a dilute solution of tartaric acid and hydrochloric acid, about $^1/_6$ of an inch beneath the surface of the fiuid. — The first flask was connected with a second, also partially filled with water and tartaric acid. To the other end of the tube was attached an apparatus for the evolution of chlorine gas. In order to avoid the too rapid evolution of this gas I took the following mixture: 3 ounces of chloride of sodium, 2 ounces of black oxide of manganese, 5 ounces of strong sulphuric acid and 4 ounces of water. The sulphuric acid was poured gradually upon the mixture. The chlorine gas was thoroughly dried by being passed through sulphuric acid and a chloride of calcium tube.

* Ausführliches Handb. der Analyt. Chemie, Vol. I pp. 217, 309.

After the apparatus was filled with chlorine gas, gentle heat was applied to the bulb and the chlorides of sulphur, antimony and arsenic were driven as far as possible by aid of a lamp and blow-pipe into the first bottle, where they were decomposed. After chlorine had been passed over a sufficient length of time, the apparatus was left to cool.

The chlorides of silver, chloride and subchloride of copper, chloride of iron and a trace of chloride of lead were washed from the bulb with hydrochloric acid and the chloride of silver collected upon a weighed filter. Obtained: $AgCl = 2.188$. $Ag = 1.647 = 72.01$ per cent.

The copper was precipitated by sulphuretted hydrogen, collected upon a filter, dissolved in *aqua regia* and re-precipitated by potassa. Obtained: $\dot{Cu} = 0.097$ grams. $Cu = 0.077$ grams $= 3.36$ per cent. The presence of a trace of lead was proved qualitatively.

The filtrate from the copper was heated to drive off the sulphuretted hydrogen, and the iron converted to chloride by chlorate of potash and precipitated by ammonia.

Obtained: $\dddot{Fe} = 0.012$ grams. $Fe = 0.008$ grams $= 0.34$ per cent.

The contents of the two flasks, containing the antimony, arsenic and sulphuric acid, were poured together into a beaker glass. The pieces of the tube, previously cut off with a sharp file, were rinsed clean from all particles adhering to the sides and removed from the beaker.

The solution was slightly warmed to drive off the free chlorine and as the sulphur was fully oxidized, excepting one or two unappreciable particles, it was at once precipitated by chloride of baryum. The precipitate of sulphate of baryta weighed 2.710 grams. Owing to the presence of tartaric acid in the solution it was probable that a little tartrate of baryta would be precipitated with the sulphate,

which, after ignition, would be converted into carbonate and thus give an incorrect weight for the sulphate of baryta. The precipitate was therefore digested in weak hydrochloric acid and again collected upon a filter, ignited and weighed.

Obtained this time sulphate of baryta = 2.650 grams. The baryta of the carbonate of baryta was precipitated by sulphuric acid and gave $\dot{Ba}\ddot{S} = 0.064$ grams, or, 0.056 grams $\dot{Ba}\dot{C}$. — This affords the same result for the sulphate of baryta.

$\dot{Ba}\ddot{S} = 2.650$ grams. S = 0.363 grams = 15.87 per cent.

The excess of chloride of baryum being removed from the filtrate containing the arsenic and antimony, the arsenic was precipitated as ammonio-arseniate of magnesia by a magnesia mixture prepared as follows: To a solution of sulphate of magnesia so much sal-ammoniac was added as to prevent a precipitate of magnesia by ammonia.

The ammonio-arseniate of magnesia was collected upon a weighed filter and carefully dried at 100° C until the weight remained constant. Obtained:

$2\dot{Mg} + \dot{NH^4} + \ddot{\ddot{A}}s + \dot{H} = 0.200$ grams. As = 0.078 grams = 3.41 per cent.

The antimony was precipitated by sulphuretted hydrogen and collected upon a weighed filter. As much as possible of the sulphuret of antimony was removed from the weighed filter into a porcelain crucible and reduced in a stream of hydrogen gas, this gave for the weight of the metallic antimony 0.125 grams, or, 5.46 per cent.

The following are the results of the analysis.

		Sulphur	
Sulphur	15.87.		
Antimony	5.46.	2.03	4.22
Arsenic	3.41.	2.19	
Silver	72.01.	10.71	
Copper	3.36.	.85	11.75
Iron	0.34.	.29	
Lead	?		
	100.45.	15.97	

or,

$\dddot{S}b$	7.49
$\dddot{A}s$	5.60
$\acute{A}g$	82.72
$\acute{C}u$	4.21
$\acute{F}e$	.53
	100.55

According to Rose the true formula of polybasite is

$$\dddot{R} + 9\acute{R}$$

in which $\dddot{R} = \dddot{S}b$ and $\dddot{A}s$

and $\acute{R} = \acute{A}g$ and $\acute{C}u$

or,

$$\left.\begin{matrix}\dddot{S}b \\ \dddot{A}s\end{matrix}\right\} + 9 \left\{\begin{matrix}\dddot{A}g \\ \acute{C}u\end{matrix}\right.$$

If in the foregoing analysis Cu be taken instead of $\acute{C}u$ the sulphur of the silver and copper would be equal to **12.60**, and that of the antimony and arsenic **4.22**, almost exactly the required proportion; but this would make too great an excess in the analysis.

The hypothesis that $\acute{C}uS$ is isomorphous with AgS in the presence of a large excess of the latter, seems therefore to be sustained by this as by all previous analyses of polybasite.

I subjoin all the analyses of this mineral which have hitherto been made; all of them by H. Rose. *

From Guarisamey in Durango in Mexico.

		Sulphur		
S	17.04.			
Sb	5.09.	1.90	4.30	1.
As	3.74.	2.40		
Ag	64.29.	9.56		
Cu	9.93.	2.53	12.12	3.
Fe	0.06.	0.03		
	100.15.	16.42		

From Schemnitz in Hungary.

		Sulphur		
S	16.83.			
Sb	0.25.	0.09	4.15	1.
As	6.23.	4.06		
Ag	72.43.	10.78		
Cu	3.04.	0.77	12.03	3.
Fe	0.33.	0.19		
Zn	0.59.	0.29		
	99.70.	16.18		

From Freiberg in Saxony.

		Sulphur		
S	16.35.			
Sb	8.39.	3.14	3.90	1.
As	1.17.	0.76		
Ag	69.99.	10.42		
Cu	4.11.	1.05	11.64	3.
Fe	9.29.	0.17		
	100.30.	15.54		

* Poggend. Annal. 15, 573 u. 28, 156.

ANALYSIS OF LAVA FROM ETNA.

This specimen was taken from the collection of the late Fr. Hoffmann. On the label in his handwriting was the remark that it was from the eruption of Etna in the year 124 B. C. and was from the north of Catania.

The compact, gray, fine splintery mass contains crystals of labrador, green augite and particles of olivine. Labrador is the most common and olivine very rare in this lava.

Fragments of the lava containing imbedded crystals of labrador, augite and olivine were carefully pulverized, and the following analyses made in H. Rose's laboratory.

I. 3.457 grams dried at 100° C. were taken. The powder was first moistened by water in a platina capsule, and strong hydrofluoric acid poured carefully upon it; the whole was left to stand an hour.

It was then gently heated and evaporated to dryness. Strong sulphuric acid was poured upon the dry mass, and the hydrofluoric acid and the excess of sulphuric acid driven off by heat; — after cooling, a few drops of hydrochloric acid were poured upon it and the whole left to stand over night. Water was then added in sufficient quantity to dissolve the mass, which it did completely, shewing that the silica had been fully acted upon by the hydrofluoric acid.

The iron and the alumina were precipitated by ammonia and separated by caustic potassa. Tho iron was then precipitated by succinate of ammonia. The lime was

determined as carbonate, the magnesia as amonio phosphate of magnesia and the alkalies in the manner described under the head of polyhalite.

Obtained:

$\dddot{Fe}$	= 0.462 grams.	$\dot{Fe}$ = 0.4158	grams =	12.02 per cent
$\bar{Al}$	= 0.545 "	. . . . .	=	15.76 "
$\dot{Ca}\ddot{C}$	= 0.647 "	$\dot{Ca}$ = 0.36305	" =	10.50 "
$2\dot{Mg}\ddot{\ddot{P}}$	= 0.467 "	$\dot{Mg}$ = 0.1678	" =	4.85 "
$K\bar{Cl}$	= 0.1231 "	$\dot{K}$ = 0.0777	" =	2.24 "
$Na\bar{Cl}$	= 0.278 "	$\dot{Na}$ = 0.1478	" =	4.27 "
$\ddot{Si}$ (by loss)	. . . . .		=	50.36 "
				100.

II. 3.882 grams dried at 100° C, were treated in the same manner with hydrofluoric acid, but only the alumina, iron, lime and magnesia were determined.

Found:

$\dddot{Al}$	= 0.618 grams	. . . . .	=	15.91 per cent
$\dddot{Fe}$	= 0.554 "	$\dot{Fe}$ = 0.4986	grams =	12.84 "
$\dot{Ca}\ddot{C}$	= 0.719 "	$\dot{Ca}$ = 0.4034	" =	10.39 "
$2\dot{Mg}\ddot{\ddot{P}}$	= 0.4325 "	$\dot{Mg}$ = 0.15542	" =	4.03 "

III. 2.186 grams dried at 100° C were mixed with $3\frac{1}{2}$ times their weight of carbonate of soda and fused. The button was dissolved in water and hydrochloric acid, and the silica collected upon a filter. The silica weighed 1.1705 grams; this was afterwards dissolved in carbonate of soda and 0.090 grams of foreign matter thus obtained, deducted from it; leaving:

1.0805 grams silica = 49.42 per cent.

The three analyses afford the following results:

	HF		NaC
$\ddot{Si}$	50.36 . .	(50.36) . .	49.42
$\ddot{Al}$	15.76 . .	15.91	
$\dot{Fe}$	12.02 . .	12.84	
$\dot{Ca}$	10.50 . .	10.39	
$\dot{Mg}$	4.85 . .	4.03	
$\dot{K}$	2.24 . .	(2.24)	
$\dot{Ca}$	4.27 . .	(4.27)	

average:

		Oxygen
$\ddot{Si}$	49.89 . .	24.
$\ddot{Al}$	15.83 . .	6.
$\dot{Fe}$	12.43 . .	2.7
$\dot{Ca}$	10.44 . .	2.9
$\dot{Mg}$	4.44 . .	1.7
$\dot{K}$	2.24 . .	0.4
$\dot{Na}$	4.27 . .	1.

Professor Sartorius von Waltershausen has been so kind as to furnish me, from the proof sheets of a work he is now publishing, the following calculation's of my analysis.

The lava contains:

Labrador-feldspar . .	55.30	per cent
Augite	39.10	"
Magnetic pyrites . .	5.60	"
	100.	

The labrador must have the following composition:

$\ddot{Si}$	55.074	per cent
$\ddot{Al}$	25.217	"
$\dot{Fe}$	2.738	"
$\dot{Ca}$	4.676	"
$\dot{Mg}$	0.432	"
$\dot{Na}$	7.768	"
$\dot{K}$	4.096	"

Between labrador and andecene.

The augite is as follows:

$\ddot{Si}$	50.853
$\ddot{Al}$	5.763
$\dot{Fe}$	6.170
$\dot{Ca}$	20.455
$\dot{Mg}$	16.759
	100.

ANALYSES OF THE IMBEDDED CRYSTALS OF FELDSPAR IN PHONOLITE AND OF THE INSOLUBLE PORTION OF PHONOLITE.

The researches of Dr. Struve * into the production of artificial mineral waters by passing water under heavy pressure through layers of pulverized phonolite or clinkstone, lead him to make some analyses of that mineral. These analyses have at present more particularly an historical value: the same may be said of those by Klaproth, referred to by Struve.

Breithaupt, † after quoting the researches of Struve, observes, that it is a remarkable fact, that the decomposed phonolite contains much less soda and more potassa than the fresh. He obtained for the specific gravity 2.53 to 2.54, and regards the mineral as a modified and impure periklin.

We are, however, indebted to the researches of C. Gmelin ‡ for a more thorough knowledge of the composition of phonolite. He was the first to analyze the constituent minerals of the rock separately. He remarks: "The analyses of Klaproth, Bergmann and Struve have in so far a trifling value as phonolite was regarded by them as one mineral and analyzed as a whole. It is, however, a mechanical mixture of two principal masses, in very different proportions. One of the chief minerals is mesotype, or something analogous, and the other is feldspar. The mesotype portion is sometimes so small that it could be over-

* Poggend. Annal. Vol. 7. p. 341. † ib. Vol. 8. p. 79.
‡ ib. Vol. 14. p. 357. 1828.

looked and the whole regarded as a feldspar mineral; in other cases, it constitutes half of the mineral."

Gmelin separated the zeolitic from the unzeolitic portion in the following manner. The powder was left in cold, tolerably strong, hydrochloric acid 24 hours.

The gelatinous mass was thorougly washed with hot water and the silica of the zeolitic or mesotype portion dissolved in carbonate of potassa. The white and pure feldspar portion was weighed and thus the relative proportions of feldspar and mesotype were obtained.

The following table shews this proportion in different specimens.

Phonolite		Mesotype	Feldspar
From Hohenkrähen, im Hegau.	sp. g. 2.504	5.193	4.227
" Pferdekuppe, im Rhöngebirge	2.605	1.897	8.306
" Abtsrode, undecomposed . .	2.623	2.097	11.142
" " decomposed . .	2.651	530	12.058

Phonolite from Hohenkrähen.

	Soluble	Insoluble	Whole
Silica	43.249	66.55	53.70
Alumina	22.896	15.86	19.73
Soda	13.668	....	7.43
Potassa	5.454	9.44 *	7.24
Lime	2.440	.27	1.46
Red oxide iron	2.657	4.63	3.55
Oxide of Mangan.	1.94	.98	1.09
Sulphuric acid	.218	....	.12
Water	5.794	....	3.19
Hydrochloric acid and organic matter	traces	....	traces
	97.57	97.73	97.51

* Containing soda.

Phonolite from the Pferdekuppe.

	Soluble	Insoluble	Whole
Silica	44.543	65.838	61.879
Alumina	22.140	17.865	18.493
Potassa	3.064	3.818	3.678
Soda	11.380	5.655	6.720
Lime	2.878	.345	1.231
Red oxide iron	6.747	3.157	3.824
Oxide of Mangan	0.527	0.509	0.512
Water	7.222	....	1.342

Phonolite from Abtsrode.

	Undecomposed			Decomposed		
	Soluble	Insoluble	Whole	Soluble	Insoluble	Whole
Silica	38.574	66.291	61.901	13.396	66.462	63.667
Alumina	24.320	16.510	17.747	5.660	16.810	16.341
Potassa	3.079	9.249	8.275	1.074	9.569	0.906
Soda	12 656	4.960	6.182		4.281	4.101
Lime	1.802	trace	0.029	?	1.523	1.459
Red oxide iron	11.346	2.388	3.806	(63.396?)	2.989	5.532
Oxide of Mangan	2.194	0.896	0.774	11.132	0.172	0.634
Titanic acid	0.620	....	0.098	3.396	....	0.143
Water	4.209	....	0.666	....	....	0.633
Organic	0.405	....	....	....	....	....
	99.205	100.294	99.478	98.054	101.806	101.416

According to these researches the phonolite from Hegau and Rhöngebirge is composed of mesotype and feldspar, very intimately mixed in different proportions.

The zeolitic portion agrees very nearly with the formula required by crystallized mesotype, only it contains less water. This portion is also sometimes like natrolite and mesoline. The insoluble mass agrees very well with crystallized feldspar. The relative proportions of the mesotype and feldspar in phonolites can be calculated from the specific gravity and from an analysis of the whole mass.

Where the silica of the whole exceeds 60 per cent, the phonolite is nearly pure feldspar.

Prof. G. Rose * proposes for the separation of the feldspar from the zeolitic portion, instead of the process followed by Gmelin, the following:

The pieces of phonolite are left in sulphuric acid for some months, at the end of this period the crystals can be easily picked out of the gelatinous mass. Rose obtained in this manner a large supply of crystals.

H. Meyer † analyzed in H. Rose's laboratory a specimen of phonolite from Marienberg near Teplitz, in Bohemia, with the following results.

The portion insoluble in hydrochloric acid gave

		Oxygen
Silica (by loss) . . .	61.184.	31.783
Alumina	19.362.	9.042
Protoxide of iron . .	1.351.	0.393
Lime	1.781.	0.500
Magnesia	1.773.	0.416
Potassa	14.649.	2.493
	100.	

A specimen from Whisterschan, near Teplitz, analyzed by Redtenbacher ‡ also in H. Rose's laboratory, gave for the feldspathic portion the following:

	with $\dot{Na}\ddot{C}$		with HF	
Silica	66.961			
Alumina . . .	18.937	. . .	17.700	
Lime	0.340	. . .	0.397	
Magnesia . . .	1.498	. . .	1.471	
Potassa . . .	12.274	. . .	4.932	11.256
Soda			6.324	
	100.			

* Pogg. Annal. 15. 207. † ib. 47. 193.

‡ ib. 48. 491.

The above are the principal investigations upon phonolite that have been published. I have now the pleasure of inserting a short and valuable communication upon this interesting subject, kindly furnished to me by Prof. G. Rose, in which the idea is for the first time advanced, that the crystals of feldspar contained in phonolite have the same chemical constitution as the uncrystallized, unzeolitic mass in which they are imbedded.

Prof. Rose's paper.

"Examination of the decomposed phonolite from Kostenblatt, near Teplitz, in Bohemia.

The researches of C. Gmelin have shewn that phonolite is an intimate mixture of a zeolitic mineral with feldspar. The relative proportions of these constituent minerals — as later investigations have also confirmed — is very different in different phonolites; but the amount of feldspathic mineral obtained by analysis is always so great that one cannot assume that the feldspar crystals, which are only here and there imbedded in the phonolite, are sufficient to account for it; one must necessarily conjecture that the matrix also contains feldspar.

In respect to their chemical constitution these imbedded crystals are distinguished for containing soda in addition to potassa. Meyer * found no soda in the feldspar from Marienberg, but Redtenbacher, * on the contrary, found more soda than potassa in the conchoidal phonolite from Whisterschan; viz: 6.32 per cent soda and 4.93 per cent potassa. Nevertheless the imbedded crystals never exhibit upon the most distinct cleavage faces re-

* vide ante.

entrant angles: they are therefore, never albite but always feldspar.

The relation between the imbedded crystals of feldspar and the feldspar of the matrix, — whether the two are identical in their chemical constitution, or whether one of them has more soda, for example, than the other, has now for the first time been determined. *

An investigation of this kind with fresh phonolites would be exceedingly difficult if not wholly impossible, owing to the difficulty in the uniform and entire separation of the imbedded crystals from the matrix; in decomposed phonolite this separation is, however, very possible.

The decomposition of phonolite — as C. Gmelin has also shewn — is occasioned by the percolation of rain water into the rock by which the zeolitic portion is more or less dissolved out while the unzeolitic remains unchanged. The imbedded feldspar crystals retain their transparency. As this process is not confined to the surface but extends to a greater or less depth, it is not difficult under such circumstances to collect a sufficient number of crystals for analysis. These feldspar crystals upon being removed, leave behind them smooth and distinct impressions, or moulds. One of these decomposed phonolites occurs at Kostenblatt, and was analyzed [with reference to the comparative chemical constitution of the uncrystallized, unzeolitic mass and the imbedded feldspar crystals:] by Dr. Hefter from Berlin and Mr. Joy from Boston.

The phonolite is somwhat yellowish white of earthy fracture. The imbedded crystals, which have the usual

* In Prof. Rose's manuscript it stands: "ist noch nicht untersucht." I have taken the liberty to make the above change.

form, are not numerous, — are some of them half an inch in length, and if not exactly transparent are still decidedly translucent: their perfect separation from the matrix was attended with no difficulty."

Analyses, by Hefter and Joy.

At the request of Prof. G. Rose, Dr. Hefter commenced the analyses of the above mentioned phonolite in the laboratory of Prof. H. Rose; he had barely commenced the investigations when he was called away to serve as an officer in the army of his country and the work was transferred with hasty notes to me.

Dr. Hefter separated with great care the imbedded crystals of feldspar from the rock and after their removal the matrix was carefully pulverized, washed (geschlemmt) and digested 48 hours in hydrochloric acid, filtered and the silica of the zeolitic portion dissolved in carbonate of soda.

No analysis of the zeolitic portion was made, as that did not come within the range of the research.

I. Analysis of the insoluble feldspathic portion.

The pure white powder had the specific gravity of 2.56 and contained a trace of water.

5.182 grams dried at 100° C were dissolved in hydrofluoric acid by Hefter, and the analysis continued by me in the usual manner.

I obtained:

Alumina . . .	1.015 grams	. . . .		19.58	per ct.
Red oxide of iron .	0.083	"	. . . .	1.60	"
Peroxide of mangan.	0.095	"	$\dot{M}\ddot{n}$ 0.005	0.09	"
Carbonate of lime	0.078	"	$\dot{C}a$ 0.0436	0.84	"
Phosphate of magn.	0.061	"	$\dot{M}g$ 0.0218	0.42	"
Chloride of potass.	0.699	"	$\dot{K}$ 0.4417	8.52	"
Chloride of sodium	0.305	"	$\dot{N}a$ 0.1622	3.13	"
Water				?	"
Silica (by loss)				65.82	"
				100.	

II. Analysis of the imbedded crystals.

2.153 grams dried at 100° C were fused with carbonate of soda.

Dr. Hefter obtained silica = 1.390 grams = 64.56 per ct.

Continued by Joy.

The alumina and iron were separated by potassa, and the iron precipitated as succinate. I obtained:

Alumina	0.418 grams	. . . .		19.41	per ct.
Peroxide of iron . .	0.158	"	. . . .	0.73	"
Peroxide of mangan.	0.004	"	. . . .	0.18	"
Carbonate of lime .	0.022	"	$\dot{C}a$ 0.01234	0.56	"
Phosphate of magnesia	0.005	"	$\dot{M}g$ 0.019	0.88	"
Water				?	"
Silica (Hefter)				64.56	"
Potassa / Soda } (loss)				13.68	"
				100.00	

III. Analysis of the imbedded crystals with hydrofluoric acid. Joy.

3.428 grams were treated in the usual manner with hydrofluoric acid and the following results obtained.

Peroxide of iron . .	0.015 grams	. . . . .		0.43
Alumina, from N° 2.				19.41
Carbonate of lime .	0.034 "	Ca	0.019 . .	0.55
Phosphate of magnesia	0.085 "	Mg	0.030 . .	0.87
Chloride of potassium	0.505 "	K	0.31963 . .	9.32
Chloride of sodium .	0.262 "	Na	0.1392 . .	4.06
Silica (loss)				65.36
				100.

In the above analysis the alumina was unfortunately lost, but as it was determined accurately in the analysis with carbonate of soda, the per centage there obtained can be substituted here.

The following are the results of the three analyses:

I. Insoluble portion; with HF.

		Oxygen
Silica	65.82 . .	34.174
Alumina	19.58 . .	9.150
Peroxide of iron . .	1.60 . .	0.737
Peroxide of mangan. .	0.09 . .	0.027
Lime	0.84 . .	0.238
Magnesia	0.42 . .	0.162
Potassa	8.52 . .	1.446
Soda	3.13 . .	0.803
	100.	

II. Feldspar crystals; with $NaC\dot{C}$.

		Oxygen.
Silica	64.56 . .	33.519
Alumina	19.41 . .	9.072
Peroxide of iron . .	0.73 . .	0.336
Peroxide of mangan. .	0.18 . .	0.054
Lime	0.56 . .	0.159
Magnesia	0.88 . .	0.340
Potassa / Soda } (loss) . .	13.68	
	100.00	

III. Feldspar crystals; with HF.

		Oxygen
Silica	65.36	33.934
Alumina	19.41	9.072
Peroxide iron	0.43	0.198
Lime	0.55	0.156
Magnesia	0.87	0.336
Potassa	9.32	1.582
Soda	4.06	1.041
	100.	

Placed together for convenience of comparison.

	Insoluble	Feldspar	
$\dddot{Si}$	65.82	64.56	65.36
$\ddot{Al}$	19.58	19.41	19.41
$\dddot{Fe}$	1.60	0.73	0.43
$\dddot{Mn}$	0.09	0.18	....
$\dot{Ca}$	0.84	0.56	0.55
$\dot{Mg}$	0.42	0.88	0.87
$\dot{K}$	8.52	13.68	9.32
$\dot{Na}$	3.13		4.06
	100.	100.	100.

It thus appears that the uncrystallized insoluble portion of phonolite has nearly the same chemical constitution as the imbedded crystals of feldspar, in confirmation of the hypothesis of Prof. Rose.

The following analyses * of imbedded crystals of glassy feldspar or sanidine, are here quoted for convenience of comparison with the above.

a from Vesuvius, by G. Rose, b from Drachenfels, c from Mont d'Or, both by Berthier, d from Epomeo in Ischia, e from Arso in Ischia, all by Abich: —

* Phillips Mineral. 1852. p. 366.

	a	b	c	d	e
Silica	65.62.	66.60.	66.10.	66.73.	65.00
Alumina	19.15.	18.50.	19.80.	17.36.	18.64
Redoxide iron	....	0.60.	....	0.81.	0.83
Potassa	14.74.	8.00.	6.90.	8.27.	9.12
Soda		4.00.	3.70.	4.10.	3.49
Lime	0.60.	1.00.	....	1.23.	1.23
Magnesia	....	....	2.00.	1.20.	1.03
Oxide of mangan.					0.13

The average of these five analyses is very nearly as follows:

	Imbedded feldspar, average	Insoluble phonolite for comparison
$\ddot{Si}$	66.00	65.82
$\ddot{\dddot{A}l}$	18.70	19.58
$\dddot{Fe}$	0.75	1.60
$\dot{Ca}$	0.95	0.84
$\dot{Mg}$	1.40	0.42
$\dot{K}$	8.30	8.52
$\dot{Na}$	3.90	3.13
$\dddot{Mn}$	....	0.09
	100.	100.

The feldspathic portion of phonolite has therefore very nearly the same chemical constitution as the glassy feldspar or sanidine in general; an additional confirmation of the correctness of Rose's theory.

ANALYSIS OF APATITE FROM FALDIGL IN TYROL.

In the year 1827, Prof. G. Rose* was lead by the remarkable agreement between the angles of apatite and green lead ore, to institute some researches into the chemical constitution of the former. The two were believed by these researches to be shewn to be isomorphous. The presence of chlorine in several specimens was considered confirmatory of the conjecture. The less chlorine in apatite the greater was found to be the fluorine as exhibited by a more powerful etching upon glass when the mineral was treated with sulphuric acid.

It is only necessary for me in this connection to quote the remarks of Prof. Rose upon the specimen which was the subject of my analysis.

APATITE FROM FALDIGL IN TYROL.

It occurs massive and crystalline. The crystals are low hexagonal prisms, transparent only at the angles; occurs imbedded in mica slate. Specific gravity, 3.166.

The analysis gave:

Lime	55.87
Hydrochloric acid .	0.05
Phosphoric acid and loss .	44.08.

* Pogg. Annal. Vol. 9. p. 185.

The calculation of this gave:

Chloride of calcium .	0.10
Fluoride of calcium .	7.62
Phosphate of lime .	92.28
	100.

or,

Hydrochloric acid .	0.05
Hydrofluoric acid .	2.08
Phosphoric acid . .	42.01
Lime	55.86

In a more recent paper * upon the chemical constitu- of apatite, Prof. G. Rose says:

"As there were two constituents of apatite which at that time (1827) could not be determined quantitatively, viz: phosphoric acid and fluorine, the constitution of the mineral could only be obtained by calculation.

I regarded apatite as a combination of a chlorine and fluorine apatite; the first could be calculated from the amount of chlorine obtained, the loss was taken for fluorine apatite and calculated according to the formula.

I was thus only able to obtain a confirmation of my conjecture if the lime actually obtained agreed with the lime demanded by the calculation. — Rammelsberg † undertook to determine the amount of fluorine quantitatively according to the method proposed by Wöhler, and as he obtained in the attempt, only 0.61—0.93 per cent, instead of the required 3.68 per cent, he was lead to doubt somewhat the correctness of the apatite formula.

I therefore requestested Mr. Weber, the assistant of my brother, to make an analysis [according to the latest methods] which he undertook with the greatest readiness.

* Pogg. Annal 84. p. 303. 1851.

† Second supplement to his Handwörterbuch. p. 15.

The apatite which I gave him was from Snarum, in southern Norway, where it occurs in large masses.

The three analyses, made according to different methods, gave the following results:

	I	II	III
Lime	53.16	53.79	53.44
Red oxide of iron, Ceria and Yttria	1.76	1.74	1.86
Phosphoric acid	41.82	41.47	41.33
Chlorine	2.66	....	....
Fluorine	?	?	?

average:

Lime	53.46
Red oxide of iron, Ceria and Yttria	1.79
Phosphoric acid	41.54
Chlorine	2.66
Fluorine	?

Calculating the amount of tri-basic phosphate of lime from the phosphoric acid, the chloride of calcium from the chlorine and the fluoride of calcium from the remaining lime, gives

$\dot{Ca}^3\ddot{P}$	90.66
$Ca\dot{Cl}$	4.17
CaF	3.07

The calculation of the amount of FeF, CeF, and YF is at present impossible.

In my former analysis of apatite from Snarum, I obtained chlorine 2.713 per cent and lime 54.75 per cent. — I calculated the analysis at that time as follows:

$\ddot{P}$	41.48
$\dot{Ca}$	55.17

or,

$Ca^3\ddot{P}$ . . 91.13
$CaCl$ . . 4.28
CaF . . 4.59

which agrees very well with the above.

The formula proposed for apatite is thus entirely sustained by the analysis of Mr. Weber."

Analysis of Apatite from Faldigl.

I come now to my own analysis of apatite from Faldigel, near Sterzing in Tyrol, which I undertook at the request of Prof. G. Rose in the laboratory of Prof. H. Rose.

The physical character of the apatite from this locality is described above in the quotation from the first paper of Prof. G. Rose.

4.73 grams, dried at 100°C were dissolved in nitric acid; there remained 0.007 grams silica which deducted from the foregoing left 4.723 grams for analysis.

Nitrate of silver gave a precipitate of chloride of silver = 0.011 grams = 0.0027 grams chlorine = 0.05 per cent.

2.538 grm. dried at 100°C were dissolved in hydrochloric acid; there remained 0.004 grams undissolved, leaving 2.531 grams for analysis. The solution in hydrochloric acid was evaporated in a platina capsule treated with sulphuric acid until all fluorine was driven off and rinsed into a beaker glass, diluted with alcohol and water, and the precipitate of gypsum collected upon a filter, ignited and weighed. Obtained $\dot{Ca}\ddot{S}$ = 3.399 grams = 1.400 grams $\dot{Ca}$ = 55.24 per ct. This precipitate of sulphate of lime was dissolved in hydrochloric acid, saturated with ammonia, which gave no precipitate, and the lime re-precipitated as oxalate. Obtained

$\dot{Ca}\ddot{C} = 2.512$ grams $= 1.408$ grams $\dot{Ca}$, being only a slight variation from the amount obtained as sulphate of lime.

The filtrate from the sulphate of lime, which contained a large amount of alcohol, was evaporated and treated with water to drive off the alcohol and than saturated with ammonia. A small precipitate of peroxide of iron $= 0.002$ grams or 0.09 per cent was obtained.

The phosphoric acid was determined as ammonio-phosphate of magnesia.

Obtained: $\dot{Mg}^2\ddot{\dot{P}} = 1.712$ grams $\ddot{\dot{P}} = 1.09$ grams or, 43.01 per cent phosphoric acid.

The analysis gave:

$\dot{Ca}$	55.24
$\dot{Fe}$	0.09
$\ddot{\dot{P}}$	43.01
$\dot{Cl}$	0.05

Calculated:

$\dot{Ca}^3\ddot{\dot{P}}$ . .	93.87	or,	$\dot{Ca}$ . .	50.86	$\dot{Ca}$.	55.24
$Ca\dot{Cl}$ . .	.08		Ca . .	3.13		
$Ca\dot{F}$ . .	6.00		$\ddot{\dot{P}}$ . .	43.01		
$\dot{\ddot{F}}e$ . . .	.09		$\dot{Cl}$ . .	.05		
	100.04		$\dot{\ddot{F}}e$ . .	.09		
			$\dot{F}$ . .	2.90		
				100.04		

These results agree very well with those obtained by Prof. G. Rose, quoted above, and go to sustain the correctness of the formula proposed by him.

ANALYSIS OF POLYHALITE.

In the year 1820 Stromeyer* examined a fibrous mineral from the rock salt formation of Ischl, having an entirely new constitution. He called it polyhalite, and determined its constitution as follows:

Sulphate of lime . . .	44.74
Sulphate of magnesia .	20.04
Sulphate of potassa .	27.70
Chloride of sodium .	0.19
Peroxide of iron . .	0.34
Water	5.95
	98.96

This composition can be expressed by the formula: $\dot{K}\ddot{S} + \dot{Mg}\ddot{S} + 2\dot{Ca}\ddot{S} + 2\dot{H}$.

The water is only half enough to furnish to the gypsum its water of crystallisation. Treated with water polyhalite is readily decomposed. The sulphates of magnesia and potassa dissolve at once, leaving the greater portion of sulphate of lime undissolved.

Although this is a complicated mineral it still occurs in various different localities and always with the same chemical constitution. †

It seems to be confined to the rock salt of the Austrian Alps. The specimens from Vic in Lorraine analyzed by Berthier ‡ appear to be mixtures of glauberite with other double salts. I obtained a specimen from the salt mines of Hallein by knocking it out of the rock salt in which it was completely imbedded. It was too intimately mixed with the rock salt to admit of a satisfactory analysis.

* Schweigger's Journal. Vol. 29. p. 389. † Pogg. Ann. Vol. 82. p. 545. ‡ Rammelsberg, Handwörterbuch. p. 68.

According to Haidinger * polyhalite crystallizes in hexagonal prisms.

The specific gravity of the red variety he found to be 2.270 and the hardness 2.5, somewhat more than rock salt but less than calcite.

Rammelsberg † analyzed a specimen from Aussee, in Styria, with the following results:

Sulphate of lime . .	45.43
Sulphate of magnesia .	20.59
Sulphate of potassa .	28.10
Chloride of sodium .	0.11
Peroxide of iron . .	0.33
Silica	0.10
Water	5.24
	100.

I analyzed polyhalite in the laboratory of H. Rose. The specimen was from Gmünd on the Graunsee in Austrian Salzkammergut. It was red, opaque, compact, having a fine splintery fracture; resembled the specimens from Aussee; occurred with rock salt.

2.34 grams dried at 100° C were dissolved in dilute nitric acid; 0.026 grams silica remained undissolved which left for analysis 2.314 grams.

To the filtrate from the silica was added ammonia and salammoniac, and the small precipitate of iron was collected as rapidly as possible upon a filter.

Obtained peroxide of iron, 0.008 grams = 0.0056 grams protoxide = 0.24 per cent. The lime was thrown down by oxalate of ammonia. Obtained, carbonate of lime = 0.728 grm. Ca = 0.4085 grm. = 17.65 per cent lime. The filtrate from the lime was evaporated to dryness, and the ammonia driven off. Sulphuric acid was added to convert the salts

* Pogg. Annal. Vol. 11. p. 466. † ib. Vol. 68. p. 512.

into sulphates and the excess of this acid also driven off by heat. Acetate of baryta was added, and the precipitate of sulphate of baryta, immediately formed, was left to stand 24 hours upon the sandbath exposed to a heat of about 100° C, until the solution above was perfectly clear. The solution was then filtered and the sulphate of baryta at last brought upon the filter by means of boiling hot water. The filtrate was evaporated to dryness in a platina crucible and burnt to a coal, leaving in the capsule carbonates of baryta, magnesia, potassa and soda: of these, upon the addition of hot water, the carbonates of magnesia and baryta remain undissolved; a small amount of baryta seems however, to have been dissolved and had to be afterwards separated from the alkalies.

The magnesia was determined as ammonio-phosphate of magnesia.

Obtained, $\dot{Mg}\ddot{P} = 0.409$ grams. $\dot{Mg} = 0.147$ grams = 6.35 per cent magnesia.

The alkalies were converted into chlorides by hydrochloric acid, evaporated to dryness and weighed.

Obtained, $NaCl + KCl$ (with $BaCl$) $= 0.621$ grams. The potassa was precipitated by bichloride of platinum. Obtained, $KCl + PtCl^2 = 1.821$ grams. $KCl = 0.556$ grams, $\dot{K} = 0.3517 = 15.20$ per cent. Deducting KCl 0.556 and $BaCl = 0.010$, leaves $NaCl = 0.055$ grams. $Na = 0.0217$ grams = 0.93 per cent.

The sulphuric acid and chlorine were determined upon 2.923 grams dried at 100° C. Obtained $AgCl = 0.126$ grams. $Cl = 0.031$ grams = 1.06 per cent.

$\dot{Ba}\ddot{S} = 4.428$ grams. $\ddot{S} = 1.521$ grams = 52.04 per cent.

A water determination made upon 3.438 grams, gave 6.41 per cent.

A trace of fluorine was also detected in the usual way

The above results give for the composition of the polyhalite from Gmünd, the following:

			Oxygen	
Lime	17.65		5.	2
Magnesia	6.35		2.5	1
Potassa	15.20		2.5	1
Sodium	0.69	Na .93		
Soda	0.33			
Protoxide of iron	0.24			
Chlorine	1.06			
Sulphuric acid	52.04		31.	12
Fluorine	?			
Water	6.41		5.5	
	99.97			

Sulphate of lime	42.78
Sulphate of magnesia	19.05
Sulphate of potassa	28.11
Sulphate of soda	0.75
Sulphate of protoxide of iron	0.36
Chloride of Sodium	1.75
Water	6.41
	99.21.

The three analyses of polyhalite which have been made up to the present time, are as follows:

$\dot{K}\ddot{S}$	27.70	28.10	28.11
$Ca\dot{S}$	44.47	45.34	42.78
$Mg\dot{S}$	20.03	20.59	19.05
$Na\bar{C}l$	0.19	0.11	1.75
$\bar{F}e$	0.34	0.33	....
$\ddot{S}i$	....	0.20	....
$\dot{H}$	5.95	5.24	6.41
$Na\dot{S}$	....	....	0.75
$Fe\dot{S}$	....	....	0.36
	98.94	99.91	99.21

THE END.

19.

On Titanium.

By Professor Wöhler.

The beautiful copper-coloured cubic crystals of titanium, the formation of which have been so often observed in the blast iron-furnaces, are not that which we have hitherto considered them; they are not a simple, but a compound body. They consist of a combination of cyanide of titanium with nitride of titanium, composed according to the formula: $Ti\,C_2\,N + 3\,Ti_3\,N$, and contain in 100 parts, titanium 78·00, nitrogen 18·11, carbon 3·89; that is, they consist of cyanide of titanium 16·21, nitride of titanium 83·72.

The treatise laid before the Göttingen Society contains the details of the manipulation used in the analysis and the proofs for assuming this composition; here the author only communicates the behaviour which led to the detection of the carbon and nitrogen. When these cubic crystals are heated in dry chlorine gas, liquid chloride of titanium is produced; at the same time a crystalline, volatile, yellow substance sublimes in considerable quantity. This substance is a compound of chloride of titanium with chloride of cyanogen, which can be directly and easily produced from the two chlorides. At the end of the operation, about 1 per cent of residue remains behind, consisting of graphite in fine scales; this is, however, an accidental impurity, and exact experiments have shown that this graphite plays no part whatever in the formation of the cyanogen. When these crystals are powdered, mixed with hydrate of potash and fused, ammonia is evolved and titanate of potash is formed.

When the crystals are heated to redness in a porcelain tube, and the vapour of water in a continuous stream is passed over them, a considerable quantity of hydrogen gas is set free, as observed by Regnault; but there is also at the same time a disengagement of ammonia and hydrocyanic acid. If this experiment be made with the crystals in their natural state (not powdered), the titanic acid produced maintains the form of rounded cubes; but under a magnifying power of 300 diameters they have the appearance of an aggregate of crystals, the greater part of which present themselves in an entire form; and what is most remarkable, this form is identical with that of the mineral *Anatase*, that is, they are pointed octahedrons, with

a square base, possessing a strong lustre, and all the peculiarities belonging to this mineral.

The cubes, when reduced to powder, have, moreover, the remarkable property, if mixed with oxide of copper, lead, or mercury, and heated, of emitting a lively sparkling flame, and reducing the oxides of these metals; this behaviour was taken advantage of for determining the proportion of carbon in them; the heat evolved is so intense and instantaneous, that even copper runs into a globule in the glass tube. With regard to the formation of the crystals in the smelting furnace, the writer believes there can be no doubt that it stands in intimate connection with the formation of cyanide of potassium, which has been so often observed in these furnaces; some experiments which he undertook to make this, if possible, more clear, fully confirm the supposition. A mixture of ferrocyanide of potassium and titanic acid was exposed in a well-closed crucible, for an hour, to a heat in which nickel would melt; the result was a brown unfused mass, which under a magnifying power of 300 diameters, presented, besides the particles of metallic iron, throughout the whole mass, a network of copper-coloured, strongly metallic, shining, short prisms, which, as indicated by the colour, are composed of the same substance as the cubic crystals. After removing the iron by means of hydrochloric acid, these remained, mixed with carbon, and exhibited all the properties belonging to the cubic crystals.

The titanium used in all these experiments was produced at the Ruebeland smelting-furnace, in the Hartz, where lately a mass of titanium has been found, estimated at 80 lbs. (Hanover) weight. The Author has not had an opportunity of examining the crystals from other furnaces, but there can be scarcely a doubt that all are perfectly identical in composition.

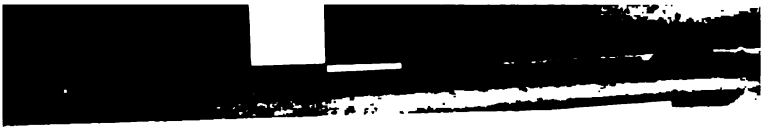
Nitride of Titanium.—As long as the cubic crystals of titanium were considered to be pure titanium, it was, from their similarity of colour, a pardonable fault to regard as the true metal the copper-coloured substance first produced by H. Rose from the double chloride of titanium and ammonium, by subjecting the same to the action of heat in gaseous ammonia. But this latter substance is likewise not that which we believed it to be, but a nitride of titanium, composed according to the formula $Ti_3 N_2$, or more probably $Ti_6 N_4$, that is $3\,Ti\,N + Ti_3 N$, and contains nearly 28 per cent of nitrogen; also, on more accurate comparison, a difference in the colour may be perceived; this latter compound being much redder than the cubic crystals, which have a tint of yellow; 100 parts gave by combustion *only 120*, whereas if pure titanium, they should yield 166 parts.

When fused with hydrate of potash, gaseous ammonia was abundantly evolved.

This is not the only isolated combination of titanium and nitrogen that can be produced; the Author has found, that two other compounds exist. All these compounds exhibit the same remarkable phenomena as the cubic crystals (viz. under a lively evolution of flame they are oxidized, and the metallic oxides reduced) when powdered and mixed with the oxides of the easily reducible metals and subjected to the influence of heat. All these compounds can sustain a temperature at least equal to that in which silver would melt without undergoing decomposition. All give, when fused with hydrate of potash, gaseous ammonia. The nitride of titanium, Ti N, is produced when titanic acid is subjected to a strong heat in a stream of gaseous ammonia; its powder is of a dark violet colour, with a copper-coloured tint; in small pieces it possesses a violet copper colour, and metallic lustre.

The nitride of titanium, $Ti_6 N_2$, or more probably $2 Ti N + T_3 N$, is produced when Rose's titanium is submitted to the action of a stream of hydrogen at a strong red heat, whereby the nitrogen which it gives off is carried away in the form of ammonia; it possesses a metallic lustre, and a brassy or almost gold-yellow colour. This compound is obtained, (impregnated, however, with carbon), when titanic acid is heated to redness in a stream of cyanogen gas, or in the vapour of hydrocyanic acid; here, however, it must be remarked, that cyanide of titanium is not formed.

The Author can also reply to the question—What is the character of pure titanium? This substance was first observed by Berzelius; it was not, however, closely examined by him; it is that body which is produced by heating the double fluoride of potassium and titanium with potassium. The Author prepared it in a covered platinum crucible; the reduction was accompanied by a lively evolution of flame. After washing and separation by water, pure titanium remains behind, as a dark green, uncrystalline, and tolerably heavy powder. Even after being subjected to pressure, one cannot discern a shade of colour approaching that of copper, and under the microscope it appeared as a cemented mass, having the colour and lustre of iron. If heated in contact with the air, it burns with much splendour; sprinkled into a flame, it burns at a considerable distance above its point with the same brilliancy and splendour as uranium; if brought to a red heat in oxygen gas, it is suddenly consumed with a splendour resembling a discharge of the electric fluid. Its comportment in chlorine gas is very similar, requiring also, however, the aid of heat

mixed with minium and heated, it burns with such an intense evolution of caloric, that the mass is thrown out with a report. Titanium possesses the property of decomposing water; at the temperature of 100° C. (212° F.) in pure water, hydrogen gas begins to be evolved, and in warm hydrochloric acid it is dissolved, with a brisk disengagement of hydrogen. Ammonia throws down from the solution a black oxide; if the liquid be then warmed, a disengagement of hydrogen takes place, the precipitate becomes first blue and is afterwards transformed into white titanic acid.

The Author has the intention of extending his experiments on the compounds of nitrogen to the other substances nearly allied to titanium, namely to silicium and boron, in the hope of increasing our knowledge respecting the nitrides of the metals, for the discovery of which we have to thank Schroetter, and also in the hope of obtaining something definite from the compounds discovered by Balmain.